

SÉRIE A, n° 192
N° D'ORDRE : 216

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Rodolphe GUNKA

Ingénieur-T. H. Vienne

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES THERMIQUES SUR LES SYSTÈMES BINAIRES,
CONSTITUÉS PAR LES OXYDES DE BORE, DE POTASSIUM ET DE
SODIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 juin 1929, devant la Commission d'examen

Président : MM. P. PASCAL

Examineurs { M. GUICHARD
C. MANGUIN

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^{ie} ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

—
1929

SÉRIE A, n° 192
N° D'ORDRE : 216

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Rodolphe GUNKA

Ingénieur T. H. Vienne

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES THERMIQUES SUR LES SYSTÈMES BINAIRES,
CONSTITUÉS PAR LES OXYDES DE BORE, DE POTASSIUM ET DE
SODIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 juin 1929, devant la Commission d'examen

Président : MM. P. PASCAL

Examineurs { M. GUICHARD
C. MANGUIN

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie} ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen Ch. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires.

A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUG.
R. DONGIER.
E. HÉROUARD.

ÉMILE PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
H. ANDOYER Astronomie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Remy PERRIER Zoologie (Enseignement P.C.N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. GARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
LÉON BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et Histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE Étude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.



E. PÉCHARD Chimie (Ens^t P.C.N.).
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. GUILLET Physique.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.
A. DEKEIMS Géologie.
A. DENJOY Calcul diff^{er} et intég^{al}.
H. BÉNARD Physique (P.C.N).
E. DARMOIS Physique.
C. BRUHAT Physique.
H. MOUTON Chimie physique.

L. JOLEAUD Paléontologie.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
A. DUFOUR Physique (P.C.N.).
F. PICARD Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY Zoologie.
L. DUNOYER Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND Botanique (P.C.N.)
A. DEBIERNE Radioactivité.
M. FRÉCHET Calcul des Probabilités et Physique mathém.
N. Chimie analytique.

Secrétaire A. PACAUD.

RECHERCHES THERMIQUES

SUR LES SYSTÈMES BINAIRES

Constitués par les Oxydes de Bore, de Potassium
et de Sodium.

INTRODUCTION

Le but des recherches, rapportées dans ce mémoire, a été d'une part la détermination des combinaisons, qui peuvent se former par voie sèche dans les systèmes binaires, constitués par les oxydes de B, de K et de Na, d'autre part, l'étude du soi-disant « état visqueux » des verres, appartenant à ces systèmes. L'analyse thermique, qui seule permet de déceler les combinaisons d'un système par voie sèche, est ici très délicate et demande l'entretien de certaines conditions de travail. L'étude de l'état visqueux des verres a suggéré une méthode spéciale. Lors des études s'est posé le problème des points de transformation dans les verres.

En général on désigne toutes matières solide-amorphes comme des verres ou des masses vitreuses (isotropes). Surtout les verres proprement dits ou verres ordinaires, c'est-à-dire toutes matières, composées principalement de silice et d'autres oxydes ou sels à l'état cristallisé ou non cristallisé, produits, qui par solidification restent à l'état amorphe, n'ont pas encore très fréquemment été l'objet de recherches scientifiques. Aussi l'industrie des verres pour la plupart n'est-elle basée que sur des recettes, dont la justification scientifique reste à trouver.

Cet exposé est divisé en deux parties. La première comporte un historique des travaux antérieurs, un résumé des propriétés des substances à étudier, la description des appareils employés, le plan de recherches, la méthode de travail et l'étalonnage des appareils de mesure. Dans la deuxième partie sont exposées les recherches effec-

tuées et les résultats obtenus, puis les interprétations des résultats et quelques réflexions théoriques sur les verres. A l'exposé est ajouté un tableau de la bibliographie. L'ordre d'énumération des composants dans les systèmes et, en général, les abréviations des périodiques sont ceux utilisés dans les tables annuelles internationales de constantes, etc.

Au cours de ces recherches une grande importance était attribuée à l'observation des processus, qui ont lieu pendant l'échauffement et le refroidissement, surtout pendant la fusion et la solidification de la masse contenue dans le creuset. Pour limiter l'étendue de cet exposé, une partie de ces observations est réservée à une communication ultérieure. Encore dois-je faire remarquer, que l'arrangement des appareils comme l'exécution des travaux ont été faits, puis les conclusions et réflexions sur ces travaux ont été tirées sans connaissance des travaux antérieurs. La bibliographie plus approfondie a été établie seulement après l'achèvement des expériences.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur André Job. Je garde à sa mémoire une profonde reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son laboratoire, pour l'aide qu'il m'a apportée, et les conseils qu'il m'a donnés, au cours de mes recherches.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. le professeur Paul Pascal, qui a accepté avec beaucoup de bienveillance, de faire le rapport sur mon travail.

Enfin je tiens à remercier M. Paul Laffitte, assistant au service du laboratoire, qui, sans doute conformément aux intentions de M. Job, m'a facilité le travail dans toutes les occasions où il le pouvait.

I. — HISTORIQUE

a) VISCOSITÉ DES VERRES

Remarque : toutes les formules, énumérées ici, sont réunies dans le tableau « a » à la fin du chapitre.

La liquéfaction et la solidification des verres ne se produisent pas, comme c'est le cas pour les combinaisons cristallines, à une température fixe, à laquelle solide et liquide sont en équilibre. Au contraire, le passage de l'état solide à l'état liquide, comme le passage inverse, exigent un certain intervalle de température. A l'intérieur de cet intervalle le verre est dit en état visqueux.

La viscosité d'un corps est considérée comme la conséquence du frottement intérieur de la masse. On a constaté, que l'intervalle de température de l'état visqueux des verres varie quelquefois assez considérablement d'un verre à l'autre en ce qui concerne son étendue et ses températures limites. A ce phénomène d'une importance capitale dans l'industrie des verres on n'a pas trouvé jusqu'ici d'explication acceptable.

On sait, que les corps cristallisés présentent au-dessous de leur point de fusion une certaine plasticité, assez analogue à l'état visqueux des verres. Ce sont les métaux, qui possèdent le plus cette propriété. Les métaux alcalins sont plastiques dès la température ordinaire, les autres le deviennent à des températures plus ou moins élevées, ce qui permet leur travail à chaud (forgeage, estampage, etc.).

D'après Ostwald (1897, t. I, 374) il existe pour chaque matière en dehors de la température de fusion, exprimant la température et la pression de l'équilibre entre les phases liquide et cristallisée, les deux phases soumises à la même pression, encore une deuxième température de fusion, qui indique, à quelles pression et température la fusion des cristaux commence, si les cristaux sont tellement pressés, qu'ils s'écoulent, en n'étant aucunement empêchés. Pourtant Tammann (1903, p. 163) n'admet pas cette interprétation, qu'il considère sans

aucune base théorique et non confirmée par l'expérience. D'après Werigin, Lewkojeff et Tammann (1903) il y a une grande analogie entre le phénomène de plasticité des métaux et celui que présentent les liquides visqueux en surfusion au voisinage du point de ramollissement, mais la viscosité des corps cristallisés décroît fortement, lorsqu'on se rapproche de la température de fusion. D'après Niggli (1902) les corps non plastiques à la température ordinaire doivent le devenir au voisinage de leur température de fusion et (1909) les mélanges fondus de carbonates et de chlorures, riches en sels doubles, deviennent très visqueux, quand on approche de la température de solidification (700° env.), ne donnant que des effets thermiques très inexacts.

La viscosité se fait remarquer encore dans certains corps, que Lehmann (1889) appelle « cristaux liquides » ou « fluides cristallisés » et qu'il subdivise d'après leur degré de fluidité en deux groupes : 1^o cristaux coulants ou liquides pâteux; 2^o cristaux liquides ou liquides formant gouttes. Lehmann considère ces deux groupes comme deux modifications énantiotropes d'une isométrie physique typique.

Ce phénomène peut être observé seulement avec des corps organiques. Dans les corps minéraux un seul cas est cité : l'iodure d'Ag ou argentite. Friedel (1922) a démontré, que ce dernier corps dans l'état où il est considéré comme présentant des cristaux liquides n'est d'ailleurs nullement liquide, mais seulement « mou-plastique » comme beaucoup d'autres corps cristallisés.

Friedel a établi, que les cristaux liquides ne sont ni des cristaux ni des substances cristallisées. D'après leur structure il constate deux formes entièrement nouvelles de la matière, apparaissant une ou tous les deux dans une même substance. Sans aucune exception elles seraient séparées l'une de l'autre, comme de la forme cristalline et de la forme amorphe, par des discontinuités, de même que la forme cristalline et la forme amorphe sont séparées entre elles. Il groupe ces deux formes sous le nom « état mésomorphe » et les sépare d'après leur structure en nommant le premier groupe de Lehmann, caractérisé par des formes coniques, « état smectique » et le deuxième, caractérisé par des formes en noyaux ou fils, « état nématique ». Si un même corps présente les deux phases mésomorphes, la phase smectique apparaît toujours dans un domaine de température inférieur. Le degré de fluidité de la phase smectique varie, comme dans le cas des corps amorphes, avec la température et peut atteindre parfois

un état que l'on ne peut qualifier que de solide. La température limite entre l'état nématique et l'état smectique se présente donc habituellement comme une fusion de la phase cristalline-solide.

Les caractères des verres, considérés soit comme des liquides surfon-dus, soit comme des solides ayant les propriétés des liquides ou encore comme des liquides avec un frottement intérieur très grand, et sur-tout la transition graduelle de la viscosité des verres pendant leur ramollissement ou leur solidification ont conduit au fait, qu'il y a même chez les solides cristallins un frottement intérieur, dont la valeur est une fonction de la température. Récemment les efforts se sont multipliés pour trouver une expression générale de la viscosité d'une substance dans les états fluide et solide. Mais pour les corps cris-tallins se présentent des difficultés remarquables, car la viscosité change trop considérablement pendant la fusion ou la cristallisation.

Par conséquent, la viscosité n'est pas une propriété appartenant aux verres seuls et liée à un certain intervalle de température. Elle est plutôt une propriété de toute matière dans un état d'agrégation quelconque. Elle est égale au frottement intérieur des molécules d'une masse et dépend principalement de la cohésion. Contrairement à cela le frottement extérieur se produit entre les molécules de deux masses différentes à leur zone de contact et dépend principalement de l'adhésion. Ainsi M. Le Chatelier (1914, p. 334) prend les déforma-tions résiduelles des verres après l'action de chaleur ou effort méca-nique pour l'indication d'une certaine viscosité, qui n'appartient d'ailleurs pas seulement aux verres, mais à tous les corps solides et en particulier aux métaux. La viscosité est donc une propriété réci-proque de la « mobilité », « fluidité », « plasticité » et, pour les fluides, de la « transpiration ». On la désigne aussi par les expressions : « cohé-rence », « consistance », « glutinosité », « tenacité » et « rigidité ». On appelle ainsi la plasticité des corps cristallins « frottement intérieur réciproque », désignation, qui vaut aussi bien pour les expressions : mobilité, fluidité et transpiration.

De considérations précédentes résulte, que l'expression « état vis-queux » n'est plus aucunement justifiée et qu'il serait préférable d'employer pour tous les corps qui présentent dans un intervalle de température une variation rapide de la viscosité avec la tempéra-ture, comme c'est le cas pendant la fusion et la solidification de verres, de dire : « état (ou intervalle) plastique ». Ces expressions seront utilisées dans cet exposé.

La viscosité augmente, en général, avec l'abaissement de la température et, pour les masses amorphes (les verres), avec l'accroissement de la pression. Mais dans le dernier cas, pour les masses cristallines, la viscosité diminue, c'est-à-dire la plasticité augmente. Enfin, l'étendue de l'intervalle plastique des verres est une fonction de leur composition chimique.

Tout frottement entre deux couches parallèlement déplacées d'une matière est caractérisé par la formule 1. L'unité du coefficient de viscosité d'une matière est donnée par le frottement intérieur, qui existe entre deux couches de distance 1, ayant une surface 1 et une différence de vitesse 1. Quand on choisit les mesures du système absolu (système C. G. S.), on obtient pour l'unité du frottement intérieur la « poise » et pour l'unité du frottement intérieur réciproque la « rhes », qu'on appelle aussi la « poise réciproque ».

Quoique l'importance de la mesure de la viscosité de verres fût reconnue depuis longtemps, seulement dans ces derniers temps les méthodes de mesure ont été suffisamment développées pour permettre des recherches systématiques et donner des valeurs quantitatives. Mais les méthodes pour l'étude de la viscosité des fluides et des solides sont en général différentes et on n'a pas encore réussi, à unir deux méthodes exactes pour étudier tout intervalle plastique, moins encore, à utiliser une méthode, portant aussi sur les états solide et liquide. Donc il y a une lacune dans les déterminations de la viscosité, et les deux méthodes, utilisées pour l'état solide et l'état liquide, peuvent donner des résultats qui ne concordent qu'après des corrections incertaines.

On a utilisé jusqu'ici cinq méthodes pour la mesure de la viscosité des fluides et neuf pour la mesure de la viscosité des solides, dont les principes vont être brièvement décrits.

I. — Méthodes pour la mesure de la viscosité des fluides.

1. *Méthode d'écoulement* du fluide à étudier d'un vase à travers un long tube cylindrique et étroit. Elle est introduite par Girard (1813), qui a utilisé des tubes plus larges. Poiseuille (1843) a démontré qu'on doit utiliser des tubes très étroits (capillaires). Dans le dernier cas les temps employés pour l'écoulement d'une même quantité de liquide à la même température sous la même position et à travers des tubes de même diamètre sont proportionnels à la longueur des tubes.

D'après la loi de Poiseuille la quantité du liquide écoulé est proportionnelle au produit de la pression du liquide, de la quatrième puissance de diamètre du tube et du coefficient de fluidité, et inversement proportionnelle à la longueur du tube.

C'est donc un mouvement linéaire et il y a une concordance parfaite des résultats expérimentaux avec la théorie mathématique. Hagenbach (1866) a donné la formule 2, d'après laquelle la vitesse d'écoulement est inversement proportionnelle à la viscosité. On mesure la vitesse d'écoulement par la quantité du liquide écoulé dans un certain temps d'après la formule 3. La quantité écoulée est généralement déterminée par deux marques sur des tubes capillaires, dans lesquels aboutit le vase pouvant recevoir le liquide à étudier. Par rapport à un autre liquide dont la viscosité est connue, le coefficient de viscosité est donné par la formule 4. Reilstab (1868) a démontré que la pression ne doit pas être nécessairement constante, et qu'on peut introduire dans la formule une valeur moyenne, quand la pression diminue régulièrement.

Quand on passe des tubes très étroits aux tubes plus larges, la longueur de tubes doit augmenter d'une proportion beaucoup plus considérable que le diamètre. Quand on augmente et la longueur et le diamètre n -fois, la vitesse d'écoulement devient $1/n$ et la pression $1/n^2$. Pour maintenir le mouvement linéaire, la longueur de tube doit croître aux grandes égales n^3 -fois. En se basant sur cette réflexion on peut réaliser des essais avec des tubes non capillaires.

Pour la détermination de la viscosité des gaz d'après cette méthode Meyer (1861) a indiqué une formule beaucoup plus développée.

2. *Méthode de chute* d'un corps (sphère, baguette) dans le fluide à étudier. Elle doit être connue depuis 1842. Schieck (1866) a donné une théorie de ce mouvement. On détermine le coefficient de viscosité par la vitesse du déplacement vertical du corps dans le liquide contenu dans un vase. Cette vitesse est proportionnelle au poids du corps. Pour deux liquides différents la viscosité est donnée par la formule 5. La vitesse de déplacement est trouvée en mesurant à l'aide d'un chronomètre le temps de déplacement du corps dans un intervalle déterminé, marqué sur les parois du vase. Le poids du corps doit être choisi tel qu'on obtienne une vitesse mesurable, l'intervalle de déplacement et la situation des points adoptés tels, que la vitesse reste constante dans cet intervalle. La vitesse de déplacement étant trop faible, il y a des perturbations pendant celui-ci.

La méthode peut être modifiée de telle sorte, que le corps soit suspendu à un fil, entourant une poulie, et qu'un contre-poids à l'autre extrémité du fil soit soumis à une chute, tandis que le corps monte dans le liquide. Dans ce cas la vitesse de déplacement vertical est proportionnelle à la masse du contre-poids et inversement proportionnelle à l'intervalle de déplacement. Cette vitesse est réglée par l'emploi de contre-poids différents.

D'après Stokes (1850) le déplacement vertical d'une sphère est déterminé seulement par le frottement intérieur, quand la sphère entraîne par le frottement extérieur les particules voisines de liquide. En imaginant que la sphère se déplace dans un fluide infiniment étendu avec une vitesse constante, il a établi pour la pression appliquée à la sphère la valeur indiquée par la formule 6. Comme cette pression doit être égale à la gravitation, il s'ensuit la loi de Stokes, représentée par la formule 7. De cette formule les valeurs variables : coefficient de viscosité et vitesse de déplacement peuvent être déduites.

Les facteurs : poids ou contre-poids et temps, donnent le produit de chute, qui pour les liquides de même viscosité reste égal. Pour les liquides d'une viscosité différente il est proportionnel à la viscosité. D'après Ladenburg (1906) il y a une influence de la paroi du vase, qui pour les parois verticales peut-être corrigée en multipliant les valeurs du coefficient de viscosité et de la vitesse de déplacement par un facteur, donné par la formule 8.

3. *Méthode d'oscillation* d'un corps (plaque, cylindre ou disque) dans le fluide à étudier, contenu dans un vase fixe, ou d'un vase (tube U, cylindre ou sphère creux), rempli complètement avec le fluide à étudier. Le corps ou le vase oscillants sont suspendus à un fil. Dans les deux cas l'oscillation est provoquée autour de l'axe de la partie mobile par torsion sous l'action d'une force connue. La première modification de la méthode a été introduite par Coulomb (1800), qui a utilisé des plaques (dans une position verticale) et des cylindres. D'après lui les amplitudes de chaque oscillation diminuent en proportion géométrique, c'est-à-dire que le décrement logarithmique reste constant. On mesure la durée des oscillations décroissantes à l'aide d'un chronomètre, et détermine des proportions entre deux oscillations consécutives le décrement logarithmique, dont la grandeur est posée égale au coefficient de viscosité. Donc celui-ci est proportionnel au quotient différentiel de la vitesse.

D'après Meyer (1861) le moment d'inertie du corps oscillant et le

moment de torsion du fil de suspension doivent entrer en considération. Pour obtenir une exactitude aussi grande que possible dans l'observation, on doit tenir compte d'une part de ce que la décroissance des amplitudes soit assez grande, et d'autre part de ce que le mouvement du cylindre persiste assez longtemps. On l'obtient par la diminution de la hauteur du cylindre, en utilisant un disque. On suspend le disque en son centre par un fil de manière qu'il puisse osciller horizontalement autour de son axe, qui prolonge le fil de suspension, sans supporter aucun déplacement de lieu.

La deuxième modification de la méthode a déjà été étudiée par Lambert (1784), qui a utilisé des tubes U. Helmholtz et Piotrowski (1860), en supposant, que le frottement dans l'intérieur d'un liquide ému serait égal à la force, que le liquide exerce sur les parois rigides d'un vase, ont établi, que ce frottement est proportionnel à la vitesse du mouvement ou au décrement logarithmique.

4. *Méthode de rotation* uniforme d'un cylindre vertical autour de son axe dans le fluide à étudier, contenu dans un vase cylindrique coaxial. La méthode peut être modifiée, en tenant fixe le cylindre intérieur et faisant tourner le vase. Les deux modifications ont été introduites par Margules (1881). Le liquide se trouve donc dans l'espace annulaire entre deux cylindres concentriques, dont un est mis en rotation avec une vitesse constante par une force connue, et le contre-poids nécessaire pour tenir le deuxième cylindre à sa place est mesuré. Le poids nécessaire pour provoquer la rotation est suspendu à l'extrémité d'une ficelle, qui s'enroule sur une poulie, liée au cylindre mobile. A cause du frottement du liquide la position du cylindre rotatoire relatif à son axe sera pendant la rotation dans le liquide autre que durant de la rotation libre. A l'aide d'un arrangement simple on peut mesurer ou directement le moment de rotation, qui provoque le même angle de rotation, ou la résistance qu'oppose le liquide à la rotation d'un des cylindres. Le mouvement est considéré comme stationnaire, car dans un liquide tenace quelques oscillations du cylindre rotatoire autour de son axe seraient amorties très rapidement, et dans le cas de liquides moins tenaces, on diminue l'espace entre les cylindres.

Le coefficient de viscosité est inversement proportionnel à la vitesse de rotation, et proportionnel à la force nécessaire pour provoquer la rotation du cylindre avec une certaine vitesse. Le moment de rotation dépend aussi du coefficient de glissement, coefficient donné par la for-

mule 9. Pour un coefficient de glissement zéro et des vases très larges le moment de rotation est représenté par la formule 10. Pour des vases étroits, qui sont nécessaires, quand le coefficient de frottement intérieur est petit (le moment de rotation doit être mesurable), il faut multiplier la valeur obtenue pour le moment de rotation par le facteur, qui est donné par la formule 11. L'influence du fond et de la surface peut être facilement déterminée. Le cylindre tournant peut aussi être utilisé creux, c'est-à-dire sans fond, sans influencer le moment de rotation. Le liquide tourne à l'intérieur du cylindre en même temps que lui, sans exercer aucune pression latérale. Quoique il s'agisse ici d'un mouvement stationnaire et que les formules valent aussi bien pour les liquides incompressibles que pour les gaz, la méthode ne semble pas être facilement utilisable pour les derniers.

English (1924) a indiqué la formule 12. Les poids P et p comprennent la charge de plateau, les poids du plateau et de la ficelle déroulée, valeur totale diminuée d'une certaine valeur, due aux pertes par frottement dans l'appareil. Comme PT et pT restent constants, ils permettent le calcul des valeurs de P nécessaires pour atteindre une vitesse quelconque.

5. *Méthode de calcul*, par utilisation de deux constantes, dépendant de la nature de la substance à étudier. Elle est basée sur la théorie de Maxwell (1868) d'après laquelle la courbe de viscosité d'un corps dans les trois états d'agrégation s'écoule asymptotiquement et la viscosité d'un corps solide est à considérer comme infiniment grande. La méthode est introduite par Graetz (1888), qui a donné la formule 13. Cette formule est donc applicable seulement quand la température critique est connue. D'autre part elle peut être utilisée pour la détermination de la température critique.

Greiner (1907) a indiquée une relation simplifiée, représentée par la formule 14.

De ces cinq méthodes seule la méthode d'écoulement permet d'obtenir véritablement des valeurs absolues pour la viscosité. C'est la méthode sur laquelle sont basées les divers appareils pour la détermination de la viscosité des liquides ordinaires. Un tel appareil par exemple, qui permet les mesures aux différentes températures est décrit par Ostwald (1897, t. I, 550). Mais pour les corps plastiques à cause de la faible fluidité cette méthode ne peut être utilisée.

Les autres méthodes, sauf la méthode de calcul, doivent avant leur emploi être étalonnées, en les comparant avec la méthode d'écou-

lement ou en déterminant la valeur du coefficient de viscosité à l'aide d'un liquide d'une viscosité bien connue. La méthode de calcul vaut seulement au dessous de la température critique et n'a qu'une utilité restreinte. Pour l'étude de l'intervalle plastique des verres, en général, seule la méthode de chute et la méthode de rotation peuvent être utilisées, et ce seulement pour la partie supérieure de cet intervalle. Ce sont les mêmes méthodes, qui permettent la mesure de la viscosité aux températures élevées. Leur emploi dans le dernier cas est limité seulement par la difficulté de trouver des matériaux de construction, utilisables à ces températures. La méthode de chute a été utilisée jusqu'ici jusqu'à 1100° et la méthode de rotation jusqu'à 1500°.

Mais on peut utiliser les méthodes d'écoulement et de chute même pour les solides, en opérant sous fortes pressions. La deuxième méthode devient ainsi une méthode de percement.

II. — Méthodes pour la mesure de la viscosité des solides.

6. *Méthode d'écoulement sous forte pression* de la substance à étudier par des ouvertures circulaires ou annulaires assez larges par une force donnée. La méthode a été introduite pour des ouvertures circulaires par Tresca (1864). Les ouvertures annulaires ont été utilisées par Tammann (1902). On mesure, comme dans la méthode d'écoulement ordinaire, la vitesse d'écoulement et ce par le déplacement du cylindre écoulant ou l'abaissement du piston en fonction du temps.

7. *Méthode de percement* d'un bloc de la substance à étudier avec surface plane par une tige cylindrique ou prismatique dans une position perpendiculaire, soumise à la pression d'un poids connu. Elle est introduite par Pfaff (1875). On mesure le déplacement de la tige en fonction du temps pour une température et une pression données.

8. *Méthode de compression* d'un cylindre ou prisme de la substance à étudier sous l'action d'une force connue. Elle est introduite par Tyndall (1857), qui n'a fait que des essais qualitatifs. Obermeyer (1877) a utilisé la méthode quantitativement, en plaçant une plaque cylindrique entre le support et la partie mobile cylindrique d'une presse, pour être comprimée dans la direction de l'axe du cylindre. On mesure la diminution de la hauteur du cylindre en fonction du temps. Dans ce but le déplacement vertical de la plaque mo-

bile est indiqué par la rotation d'un miroir, qui peut être observé à l'aide d'une lunette et d'une échelle. Ce déplacement est donné par la formule 15 et le coefficient de viscosité est donné par la formule 16.

Obermeyer (1877) a aussi utilisé une modification de la méthode, dans laquelle une plaque prismatique est fondue entre deux feuilles de tôle, pliées à leurs extrémités opposées sous l'angle droit de façon à former un cadre rectangulaire, qui entoure l'éprouvette sur quatre faces. On provoque un déplacement parallèle et perpendiculaire des deux feuilles de tôle et on mesure ce déplacement en fonction du temps. Dans ce but l'une des feuilles est suspendue de sorte que sa flexion se trouve à la partie inférieure de l'éprouvette, et l'autre feuille est soumise à l'action du poids. Sous condition que l'éprouvette ne glisse pas sur les feuilles, on considère le frottement entre les couches verticales de l'éprouvette comme égal au produit du poids appliqué par la constante de gravitation, et on obtient pour le coefficient de viscosité la formule 17.

9. *Méthode de traction ou d'allongement* d'une tige prismatique ou cylindrique de la substance à étudier sous l'action d'une force connue. Elle est introduite par Pfaff (1875). La tige prismatique est suspendue à une extrémité et est chargée d'un poids à l'autre à l'aide des fils. On mesure l'allongement en fonction du temps.

English (1923) a utilisé la méthode comme suit : L'un des bouts de la tige cylindrique, pliés en anneaux, est suspendu à un fil et l'autre relié par un fil avec une longue aiguille étalonnée, formant une balance à levier simple à l'aide d'un poids ajustable, et dont la pointe se déplace le long d'une échelle. On mesure l'allongement relatif entre les deux extrémités de l'éprouvette et le laps de temps qui l'a provoqué. A l'aide de ces données et du poids appliqué on calcule le coefficient de viscosité d'après la formule 18.

10. *Méthode de flexion* d'une tige prismatique ou cylindrique de la substance à étudier sous l'action du poids propre ou d'un certain poids appliqué. Elle est introduite par Pfaff (1875), qui a utilisé des tiges prismatiques, abandonnées à l'action de leur poids propre. Les extrémités de la tige sont supportées par deux arêtes (guides). On observe l'abaissement du centre de l'éprouvette en fonction du temps. Mc Connel (1890) a appliqué des poids, avec lesquels la tige a été chargée à son milieu.

11. *Méthode de torsion* d'une plaque ou d'une tige (tube) cylindrique de la substance à étudier sous l'action d'une force connue. Elle

est introduite par Obermeyer (1877). La plaque cylindrique est soumise à une torsion autour de son axe dans l'un ou l'autre sens. L'éprouvette est fondue dans une forme (bande) circulaire, fixée à un piedestal de sorte que par le centre de l'éprouvette passe un axe horizontal en laiton. Cet axe est couché mobile dans le piedestal de l'éprouvette et encore dans un deuxième. Par contre il est lié rigidement avec l'éprouvette et, son extrémité libre, avec une grande poulie, entourée d'une ficelle, dont le bout libre porte le poids appliqué. Au côté extérieur de la poulie se trouve une échelle, dont l'aiguille est fixée sur la plaque de fond de l'appareil. On mesure l'angle de torsion en fonction du temps. Considérant le moment de rotation dû au frottement dans une couche étroite de la masse et le fait que ce moment est égal au poids appliqué diminué du frottement aux surfaces de paliers de l'axe, on obtient pour le coefficient de viscosité la formule 19.

Touton et Andrews (1904) ont utilisé des tiges cylindriques comme suit : Un des bouts de l'éprouvette est fixé dans un socle immobile et l'autre dans un socle mobile, pouvant être tourné dans l'axe de l'éprouvette. Un prolongement de cet axe sur le socle mobile porte une grande poulie, entourée d'une ficelle, dont le bout libre porte un plateau, pouvant recevoir des poids. A la circonférence de la poulie se trouve une échelle. On mesure la torsion relative entre les deux extrémités de l'éprouvette et le laps de temps écoulé. A l'aide du poids appliqué comme des dimensions de la tige, on calcule une valeur, qui est égalée au coefficient de viscosité d'après la formule 20. Aux tubes, on introduit dans la formule pour le rayon la valeur du rayon extérieur, diminuée du rayon inférieur.

12. *Méthode de relaxation* de la substance à étudier (tiges, bandes, etc.) après une déformation provoquée par torsion, flexion, traction ou compression sous l'action d'une force connue, ou après un changement des propriétés optiques par le traitement thermique. Elle dépend de la théorie dynamique des gaz de Maxwell (1868), se basant sur le fait que la viscosité se trouve dans les trois états d'aggrégation d'un corps. L'expression pour ce phénomène est représentée par la formule 21. La relaxation est le laps de temps, dans lequel le frottement intérieur diminue d'une certaine valeur. D'après Kundt (1881) la relaxation est le temps, dans lequel une tension dans un corps liquide, due au frottement moléculaire, diminue de la valeur maxima de la déformation à $1/e$ de cette valeur (e = unité d'allongement). Graetz (1888) a introduit une valeur réciproque : Le nombre

de relaxation, qui indique, combien de fois dans une seconde une tension constamment renouvelée décroît de $1/e$ de sa valeur. On mesure le module d'élasticité d'après une méthode simple connue et la relaxation, dans le premier cas, par la diminution de la déformation, dans le dernier, de la double réfraction accidentelle.

La sensibilité de la méthode est si faible, qu'on ne peut déterminer la relaxation, quand on ne connaît pas le module d'élasticité. Et celui-ci est généralement déterminé pour la température ordinaire, quoique il change probablement considérablement avec la température. D'après Winkelmann (1897) le coefficient d'élasticité diminue entre 500° et la température ordinaire de 1 à 15 % suivant la nature des verres. Twyman (1917) a indiqué l'expression, reproduite par la formule 22, d'après laquelle on peut calculer la relaxation pour une température quelconque, quand on connaît celle pour une température définie. La constante est déterminée en soumettant à la flexion des bandes des verres étudiés d'un poids négligeable à côté du poids appliqué, placées dans un four électrique, et en observant la déformation au microscope.

13. *Méthode de vibration* d'un fil, tige ou bande de la substance à étudier, vibration provoquée par torsion ou flexion par une force connue. Elle est basée sur le phénomène, observé pour la première fois par Weber (1841), qu'à des vibrations provoquées dans un corps solide suit même dans le vide un amortissement complet dans un laps de temps court. Cet effet de résistance intérieure est connu sous le nom d'effet élastique postérieur ou effet de Weber. On suppose, que le frottement dans un corps solide subit la même loi que le frottement dans un corps liquide. La méthode est donc assez analogue à la méthode d'oscillation. On mesure la durée des vibrations et détermine le décrement logarithmique, qui est supposé égal au coefficient de viscosité. Le corps à étudier est suspendu ou attaché à une extrémité et chargé d'un poids à l'autre.

L'effet des vibrations par torsion a été déjà étudié par Meyer (1861, p. 77) sur le fil de suspension métallique de la méthode d'oscillation, utilisée par lui. Il a indiqué pour cet effet la formule 23. Les méthodes de vibration par torsion et flexion ont été utilisées par Voigt (1892). Il a fait des mesures sur les métaux et alliages en forme de bandes rectangulaires, dont le bout libre a été chargé d'un disque pesant.

Guye et Freedericksz (1910) ont utilisé deux fils, installés l'un à côté de l'autre, donnant ainsi un fil double, qui était soumis à la vibration

par torsion. Cette installation était utilisée par Guye et Vassileff (1914) pour l'étude de la viscosité de verres solides. En étudiant l'influence de la durée de vibration et la grandeur des amplitudes, ils ont constaté, que contrairement à ce que l'on observe avec les métaux, le décrement logarithmique ne varie pas avec l'amplitude de la vibration et semble être indépendant de la vitesse de déformation. Le frottement intérieur très complexe chez les métaux se simplifie donc dans le cas des verres.

14. *Méthode de coupage* d'une perle de la substance à étudier, soudée entre deux fils métalliques, qui se trouvent dans une position perpendiculaire, de manière que les fils entourent l'éprouvette avec leurs bouts pliés sans se toucher. La méthode a été introduite par Vesely (1911). Le fil supérieur a un prolongement, qui entoure une poulie, le prolongement du fil inférieur tombe librement. Les extrémités des prolongements portent des poids. Les fils d'entourage et une partie de leurs prolongements sont intercalés dans un circuit galvanique. Au moment où la perle est coupée complètement à cause du ramollissement, les fils séparés par l'éprouvette entrent en contact et ferment le circuit. On mesure le temps nécessaire pour le coupage, qui est posé égal au coefficient de viscosité. Comme d'après la loi de Stokes le produit du coefficient de viscosité par la durée de déplacement est constant, et comme cette vitesse est proportionnelle à la longueur et inversement proportionnelle à la durée de déplacement, le quotient du coefficient de viscosité par la durée de déplacement est aussi constant. On obtient ainsi la formule 24.

En général toutes les méthodes, s'appliquant à l'état solide, ne permettent que des mesures de viscosité relatives. A cause de la mauvaise conductibilité calorifique des verres il est difficile, d'arriver à une température uniforme dans l'éprouvette. Il serait nécessaire de diminuer les dimensions de l'éprouvette, mais ce n'est pas facile sans nuire à la possibilité de mesurer le phénomène. Du reste, les méthodes de compression et de flexion n'étaient utilisées jusqu'ici que pour les températures voisines de la température ordinaire.

Pour la mesure de la viscosité de l'intervalle plastique on ne peut utiliser que les méthodes d'écoulement sous forte pression, de perçement, de coupage et de relaxation, et ce principalement dans la partie inférieure de cet intervalle. Mais pour l'étude de l'intervalle plastique des verres proprement dits, les deux premières méthodes, en général n'avaient pas encore été utilisées, car il se pose dans la construction

des appareils pour les températures élevées de grandes difficultés, jusqu'ici non surmontées. D'autre part la méthode de coupage est la méthode la plus limitée et la méthode de relaxation semble la moins exacte.

Seule la méthode de relaxation est utilisable même pour l'étude des liquides, en provoquant par une déformation subite (compression, agitation, chauffage irrégulier) la double réfraction, dont la disparition est ici, comme dans le cas des solides, proportionnelle à la déformation et aux tensions. La méthode est introduite par Mach (1873). Mais un petit nombre seulement de liquides se prête à cette méthode. Donc elle n'était pas notée ici comme une méthode particulière.

Pour toutes les méthodes de l'état solide et fluide il y a encore la difficulté qu'il y a à mesurer exactement la température. Généralement on emploie un couple thermoélectrique, dont la soudure est placée à l'extérieur de la substance à étudier. Considérant le fait, que la température même à l'intérieur de l'éprouvette peut varier assez considérablement, on introduit des erreurs qui nuisent elles aussi à l'exactitude des résultats obtenus.

Suit un aperçu chronologique des études accomplies sur la viscosité en regardant surtout la viscosité des verres, le développement de divers méthodes, leurs particularités pendant l'usage, et les résultats obtenus.

C'est bien Coulomb (1800) qui a fait les premiers essais de mesure sur le frottement intérieur de la matière. Il a étudié la « cohérence » de divers liquides d'après la méthode d'oscillation, en utilisant des plaques et cylindres, mis en mouvement dans le liquide. Il a aussi expérimenté sous une cloche aux pressions diminuées et a trouvé, que le frottement intérieur de l'eau ne dépend pas de la pression.

Navier (1823) surtout a étudié les lois du mouvement des fluides et Poisson (1831) a donné pour la première fois une théorie sur le frottement intérieur des fluides.

Girard (1813) a entrepris les premiers essais pour déterminer le frottement intérieur de l'eau seule et en présence d'autres substances dissoutes d'après la méthode d'écoulement jusqu'à environ 100°, en utilisant des tubes horizontaux de différente longueur et de 1,8 à 4,2 millimètres de diamètre, et en appliquant des charges variables de liquide. Poiseuille (1843), en poursuivant les études de Girard d'abord sous un point de vue physiologique et puis généralement et systéma-

tiquement avec des tubes de 0,65 à 0,015 millimètres et sous pressions beaucoup plus considérables, a donné, le premier, une loi de viscosité. Il a (1846) déterminé le coefficient de fluidité des liquides de nature différente et de l'eau même en fonction de la température.

Hagenbach (1860) a précisé le domaine d'application de la loi de Poiseuille et a développé la théorie de la méthode d'écoulement pour des tubes moins étroits et l'influence de leurs parois inégales.

Helmholtz et Piotrowski (1860) ont étudié le frottement intérieur de divers liquides à gouttes d'après la méthode d'oscillation. Le vase est une sphère creuse, dont la surface intérieure est dorée. Elle est suspendue à deux fils, et est mise en mouvement par deux fils, qui passent sur deux poulies verticales et portent à leurs extrémités libres des poids égaux. La partie supérieure de la sphère est munie d'une aiguille et d'un miroir dans l'axe de l'appareil, qui indiquent les amplitudes sur une échelle. L'étalonnage est fait par comparaison avec la méthode d'écoulement. La théorie de cette méthode d'oscillation est développée complètement à l'aide des équations hydrodynamiques des liquides en frottement. Une influence de la surface des parois du vase a été constatée, elle dépend de la nature de ces parois.

Meyer (1861, p. 383) a mesuré la viscosité de l'air, de l'eau, de l'huile, de mélanges d'huile et d'eau et de diverses solutions de sels d'après la méthode d'oscillation, modifiée par lui. Pour l'observation des amplitudes une lunette est utilisée. La théorie de la méthode est développée complètement et il est montré que cette méthode peut aussi être utilisée pour la détermination du frottement extérieur à la zone de contact de deux liquides non miscibles. Il a été trouvé par exemple, que la viscosité des liquides diminue, quand augmente la température, mais que la viscosité des solutions aqueuses de sels est tantôt plus petite, tantôt plus grande, mais toujours une fonction du deuxième degré de la teneur en sel. L'air atmosphérique aurait une viscosité seulement 40 fois plus petite que l'eau, tandis que sa densité est 770 fois plus petite.

Graham (1861) a étudié la transpiration des divers liquides organiques (alcools, éthers et acides) à la température ordinaire en fonction de certaines propriétés de la composition chimique d'après la méthode d'écoulement. Il appelle cet écoulement comme la valeur, obtenue pour la vitesse d'écoulement, « transpiration ». Il a établi, que la durée d'écoulement croît, quand le point de fusion augmente, et il admet que la transpiration, semblable aux points de fusion, dépend de l'ac-

croissement du poids moléculaire. Grahmann (1862) a étudié la transpiration de l'eau, des alcools et des acides minéraux en fonction de la température et en appliquant des pressions jusqu'à 2 at. par l'air comprimé.

Tresca (1864) a démontré la plasticité des corps cristallisés (Pb, Al, Glace) en les faisant s'écouler à travers de larges ouvertures circulaires du fond et de la paroi sous de fortes pressions. (Un bloc cylindrique de 10 cm. de diamètre a été comprimé à un diamètre de 5 cm.).

Schieck (1866) a étudié la chute de sphères creuses en cuivre et laiton de 20 à 60 millimètres de diamètre et d'autres corps dans l'eau. La durée de chute a été déterminée par le temps nécessaire pour passer entre deux marques sur le vase du liquide. Pour obtenir une vitesse de chute favorable, les corps de chute creux ont été chargés de menu plomb.

Maxwell (1868) a étudié la viscosité de l'air aux différentes températures et a trouvé que le coefficient de viscosité est indépendant de la densité et est proportionnel à la température absolue. Il a établi sa célèbre théorie dynamique des gaz sur ces résultats.

Obermeyer (1868) a étudié, le premier, l'argile plastique d'après la méthode d'écoulement sous forte pression à l'aide d'une presse à vis, sans cependant avoir pu mesurer la pression appliquée.

Reilstab (1868), qui a étudié la transpiration des liquides homogènes, a établi que la transpiration de tous les liquides augmente avec la température, et que cette augmentation est, pour des intervalles égaux, d'autant plus considérable, que la durée totale d'écoulement est plus grande et la température plus basse.

Mach (1873) a obtenu la double réfraction par compression pour l'acide métaphosphorique et le baume de Canada. Maxwell (1874) a décrit, pour provoquer la double réfraction dans les liquides, un appareil de rotation à deux cylindres coaxiaux. Il a observé la double réfraction pour les huiles grasses, le collodion et les solutions aqueuses de gélatines et de gommes.

Pfaff (1875) a étudié qualitativement la plasticité de la glace aux environs de la température zéro d'après les méthodes de percement, d'allongement et de flexion. Dans le premier cas il a utilisé des cylindres creux en fer de 11 mm. 5 de diamètre et 1 mm. 7 d'épaisseur de la paroi et autres, puis des prismes solides en acier d'un centimètre carré en section, et pressions de $1/3$ at. Dans le deuxième cas les dimensions

de la tige étaient 52,0/2,5/1,3 centimètres. A 3 centimètres de ses extrémités elle était percée pour la fixation des fils. Dans le dernier cas les mêmes tiges étaient utilisées; elles prenaient appui par 5 millimètres à chaque extrémité. De tous ces essais il a conclu, que la glace est, aux environs de sa température de fusion, un corps plastique (comme par exemple la cire) et que cette propriété se montre d'autant plus évidente, que les actions sont exercées plus lentement. Obermeyer (1875) a fait des essais qualitatifs sur l'argile plastique d'après la méthode de percement.

Butcher (1876), en s'appuyant sur la théorie de Maxwell, a publié une dissertation mathématique sur les fluides visqueux en mouvement.

Obermeyer (1877) a déterminé la viscosité des corps tenace-liquide (des résines, comme les poix noires, le storax) aux températures proches de la température ordinaire d'après les méthodes de compression, d'allongement et de torsion, introduites par lui. Il n'a pu reconnaître, si le frottement intérieur des corps solides suit les lois du frottement des liquides, et moins encore a-t-il pu déduire une indication sur la valeur absolue de ce frottement. Mais il a établi que la valeur du coefficient de frottement intérieur diminue d'environ un huitième de sa grandeur à 6° pour une élévation de la température de 6 à 12°.

Pribram et Handl (1878) ont fait des études étendues et approfondies sur la tenacité spécifique, comme ils appellent la viscosité, comparée avec celle de l'eau, de liquides organiques très différents d'après la méthode d'écoulement, voulant trouver une relation entre la viscosité et la constitution chimique. Entre autres choses ils ont constaté, que dans la plupart des cas la tenacité augmente à peu près proportionnellement à l'accroissement du poids moléculaire.

Daubrée (1879) a continué les essais de Tresca avec l'appareil de celui-ci, en étudiant l'argile plastique, le plomb et, pour la première fois, même un verre de plomb. Il a démontré que la matière écoulée sous forte pression présente une structure particulière, à la fois schisteuse et concentrique.

Schœttner (1879) a déterminé la viscosité de la glycérine, des goudrons et des poix d'après la méthode de chute, en utilisant des sphères creuses en laiton de 2 à 4 centimètres de diamètre, suspendues à un fil, et des contre-poids de menu plomb pour obtenir une vitesse favorable. Il a observé qu'en utilisant un vase cylindrique étroit pour le liquide, la vitesse de déplacement serait ralentie.

Margules (1881) dans un exposé sur la détermination du coefficient de frottement et de glissement d'un liquide en mouvement plan, discute d'une part la méthode d'écoulement, pour laquelle l'influence de grands frottements extérieurs ne serait pas encore éclaircie, d'autre part la méthode d'oscillation. Il démontre que les équations établies pour les oscillations d'un cylindre dans un fluide sont en contradiction avec celles de la méthode d'écoulement, car les oscillations des particules du liquide ne se produisent pas, comme on l'avait supposé, dans des voies sphériques coaxiales, mais différemment. Il préfère plutôt la méthode du vase oscillant, contenant le liquide. Pour cette méthode il a développé une théorie mathématique. C'est en conclusion de ces réflexions, qu'il a proposé la méthode de rotation, méthode d'après lui — au moins théoriquement — très simple, qui pourrait être employée pour des liquides d'une consistance très différente et participer au développement de la théorie du mouvement des liquides, qui ne repose que sur la méthode d'écoulement.

Warburg et Babo (1882) ont étudié la viscosité de l'anhydride de C. d'après la méthode d'écoulement. C'était la première fois, que l'on étudiait la viscosité d'un fluide même au-dessus de son point critique (ici 31°). En outre, le viscosimètre a été en connexion avec une presse hydraulique à glycérine, permettant ainsi d'obtenir des pressions jusqu'à 250 at. La glycérine a été séparée de l'épreuve par du mercure. Les auteurs ont conclu, que la variation de la viscosité avec la pression est essentiellement conditionnelle du changement de la densité, qui accompagne le changement de la pression. Roentgen (1884) a étudié la viscosité de l'eau en fonction de la température et de la pression d'après la même méthode. Il a le premier constaté, que la viscosité de l'eau diminue quand la densité croît. Warburg et Sachs (1884), qui ont mesuré la viscosité de l'éther, du benzène et de l'eau en fonction de la pression d'après la méthode d'écoulement, en utilisant 5 tubes de divers diamètres et longueurs, ont noté, sauf pour l'eau, et en accord avec l'anhydride carbonique, une augmentation de la viscosité, quand la densité croît.

Graetz (1885) a étudié le frottement intérieur des liquides homogènes organiques, pour lesquels n'était pas encore trouvée une loi de variation du frottement avec la température, quoique les variations soient, contrairement à celles des gaz, très considérables pour certains liquides. Il a trouvé que le frottement des liquides repose sur des processus essentiellement différents de ceux du frottement des gaz.

Ce n'est pas, dans le cas de liquides, la transmission des moments de mouvement, dûs aux chocs de molécules, qui provoquent principalement le frottement, mais l'attraction des forces moléculaires. Choisisant les températures absolues d'ébullition et de fusion comme températures de comparaison, il a démontré (1888), que, sauf quelques exceptions, la formule de calcul indiquée par lui est valable pour l'eau et tous les liquides organiques, dont la viscosité et la température critique a été à ce temps connues.

Andrew (1890) a étudié la plasticité de la glace d'après la méthode de percement jusqu'à -35° F (-37° C), en utilisant une tige cylindrique de 0,292 pouce de diamètre et 16 pouces de longueur, chargée d'un poids de 181,5 livres (angl.). La glace d'essai est entourée d'une forme cylindrique et a une grandeur de 2 pieds, 1,5 pouce de diamètre et de hauteur. Il a trouvé que la plasticité de la glace devient plus grande aux températures inférieures. Mc Connel (1890) a étudié la plasticité de la glace sur les tiges, supportées par des guides en bois, d'après la méthode de flexion. Il a exprimé que la glace se comporte comme un corps édifié d'un nombre de feuilles minces, dont glissement réciproque est rendu considérablement difficile par une matière tenace, qui lie les feuilles entre elles.

Barus (1890) a examiné la viscosité de la glu marine d'après la méthode d'écoulement. Il a remarqué un mouvement opposé à la direction d'écoulement dans l'axe central des cylindres, formés par l'ouverture d'écoulement, mouvement, qui continue plusieurs heures. La vitesse dans cet effet postérieur est proportionnelle à la distance de la surface glissante. Aussi a-t-il employé la méthode de vibration par torsion, pour étudier l'effet élastique postérieur sur de forts fils en glu marine et en acier.

Voigt (1892) a étudié la viscosité de métaux et alliages en forme de tiges prismatiques d'après la méthode de vibration par torsion et flexion. Il a établi une théorie sur le frottement intérieur des corps solides sous l'acceptation, que les composantes de pression, qui agissent dans les solides par suite du frottement intérieur, peuvent être considérées comme fonctions linéaires de la vitesse de déformation, comme dans les liquides. Mais il a constaté que, sauf dans le cas de Cu et de Ni, le décrément logarithmique dépend de la durée des vibrations, et qu'il y a un effet postérieur, dont l'explication par une superposition avec le frottement intérieur ne suffit pas.

Dewar (1894) a fait les premières recherches systématiques sur la

viscosité des combinaisons solides (sels minéraux et corps organiques) d'après la méthode d'écoulement sous forte pression en utilisant un piston en acier dans un vase cylindrique, formé dans un bloc en acier, le diamètre et la longueur de l'ouverture d'écoulement, percée dans une estampille en acier, ont été de $1/16$ et $1/2$ pouces ou 0,16 et 1 cm. 27. Par une presse hydraulique des pressions jusqu'à 60 tonnes (par pouce carré) ou 9.450 kilos par centimètre carré ont été atteintes. D'après les résultats obtenus l'auteur a séparé les solides en deux groupes : ceux qui s'écoulent en fils, et ceux qui ne le font pas à la pression maxima appliquée.

Jones (1894) a vérifié l'exactitude pratique de la loi de Stokes (méthode de chute).

Muegge (1895), qui a poursuivi les essais de Mc Connel (1890) sur la plasticité de la glace, a démontré, que la flexion d'une tige n'est pas la même suivant que son axe optique est orienté parallèlement à l'axe de la tige ou se trouve dans une direction perpendiculaire à celle-ci.

Heydweiller (1897) a déterminé la viscosité du menthol d'après une modification de la méthode d'écoulement, en mesurant la vitesse avec laquelle varie le niveau d'une colonne de substance, qui est pressée par un rétrécissement d'un tube (méthode de transpiration).

Obermeyer (1897) a utilisé pour l'étude de l'argile plastique une méthode de percement tout à fait spéciale, en soumettant la masse aux essais de tir. Il s'est montré, que la surface de la masse n'a subi aucune déformation.

Schenck (1898) a le premier mesuré la viscosité de cristaux liquides (benzoate de cholestéryle et p-azoxyanisol) comme de leurs fusions d'après la méthode d'écoulement, en utilisant l'appareil d'Ostwald. Pour le premier corps a été établi que la viscosité ou tenacité diminue avec la température aussi bien dans l'état isotrope du liquide que dans l'état anisotrope de cristaux liquides, mais qu'il y a à la température de transformation entre ces deux états une brisure brusque dans la courbe de viscosité. Pour le deuxième corps il s'est montré le cas curieux que la viscosité de cristaux liquides était beaucoup plus faible que celle du liquide isotrope, quoique son domaine d'existence appartienne aux températures plus élevées.

Tammann (1899) a étudié la viscosité de liquides (organiques) surfondus d'après la méthode de chute, en utilisant une sphère en platine de 0 mm.933 de diamètre. Plus tard il a utilisé au lieu de sphères de petites baguettes en verre, dont une extrémité reposait sur le fond du

vase et l'autre était liée à un fil, qui s'engage autour d'une grande poulie très mobile, ayant à sa périphérie une échelle. L'extrémité libre du fil porte le plateau pouvant recevoir de poids. On mesure le temps dans lequel la baguette de verre est remontée d'une hauteur déterminée par une force donnée. Il a ainsi établi que la viscosité de divers liquides organiques varie d'une manière égale avec la température et que la température du commencement du ramollissement se trouve en moyenne 90° au-dessous du point de fusion, mais varie beaucoup d'un produit à l'autre (50°-120°).

Grenet (1899, à voir aussi 1896 et Le Chatelier, 1914, p. 306-341) a étudié la tenacité des verres ordinaires sur les fils étirés de 1 millimètre de diamètre d'après la méthode de traction (les bouts des fils étant fixés dans des montures en cuivre avec de la cire rouge), et sur les plaques (lames) de 3 millimètres d'épaisseur et 25 millimètres de long par la méthode de flexion, appuis distants de 100 millimètres, puis sur des baguettes cylindriques ou censées telles. Quoiqu'il ne s'agit pas ici de mesure de la viscosité proprement dite mais de la résistance mécanique, ces essais sont intéressants au point de vue de viscosité, car Grenet a établi l'influence de temps sur la résistance des verres. Néanmoins il n'a pu constater aucune déformation lente précédant la rupture sous effort constant. Il a trouvé que les chiffres de traction directe donnent des tenacités beaucoup plus élevées que les essais par flexion, et que tous les verres ont des tenacités peu différentes l'une de l'autre.

Reiger (1900) a étudié le frottement intérieur des corps, comme la colophane et la gélatine seules et avec diverses additions, et des verres à l'état plastique et solide d'après la méthode de relaxation de double réfraction. Il a établi, que la relaxation et le coefficient de frottement intérieur croissent très rapidement avec la température décroissante, mais qu'une relaxation régulière ne peut être observée, que dans le domaine où la loi de Hooke est valable. Les verres trempés ne la suivent pas. L'effet élastique postérieur sous l'action d'une force déformante constante pourrait être ramené pour les corps plastiques à une relaxation de la force élastique, pour les corps solides à un accroissement initial de la tension intérieure, comme cela a été constaté dans le cas des déformations durables.

Tammann (1902) a étudié la viscosité de la glace (p. 98), de la piperine, de la naphthaline et du nitrate d'ammonium (p. 215) par la méthode d'écoulement sous forte pression aux différentes tempéra-

tures. L'ouverture annulaire d'écoulement a un diamètre extérieur de 5 mm. 033 (plus tard elle était trois fois plus large). Un appareil à levier permet l'obtention de pressions très régulières jusqu'à 3.000 kilos par centimètre carré à des températures différentes et constantes. Il a constaté, que la vitesse d'écoulement de la glace croît, quand la température et la pression augmentent, et qu'elle est à peu près proportionnelle à la troisième puissance de la pression. Pour la naphthaline et le piperine le frottement intérieur diminue d'abord, quand la pression croît, mais plus tard il augmente à nouveau. Werigin, Lewkojeff et Tammann (1903) ont fait une étude systématique sur la plasticité des métaux avec l'appareil de Tammann aux températures jusqu'à 200-250°. Ils ont trouvé que la vitesse d'écoulement augmente à peu près au double, quand la température croît de 10° et ont établi une échelle des métaux d'après leur vitesse d'écoulement ou plasticité à mêmes température et pression, valeurs qui sont réciproques à la viscosité.

Obermeyer (1904) a étudié divers corps plastiques (la glace, l'argile plastique, la paraffine molle, la poix noire, la cire jaune, la cérésine, le camphre et le plomb) d'après la méthode d'écoulement sous forte pression par des ouvertures circulaires de deux grandeurs, et la glace aussi d'après la méthode de flexion. Il a cherché un rapport entre la pression appliquée et la quantité ou vitesse d'écoulement, et a trouvé, qu'en général sous une pression constante la vitesse d'écoulement diminue d'une manière continue, le phénomène d'écoulement est lié à un phénomène thermique. L'auteur a vérifié le résultat de Tammann (1902) sur la glace et a trouvé le même résultat pour la paraffine molle. L'écoulement de l'argile plastique commence seulement depuis une certaine pression, et sa vitesse d'écoulement croît beaucoup plus vite que la pression au-dessus de cette pression limite.

Touton et Andrews (1904) ont mesuré la viscosité des substances solides, comme de la poix, de la cire de cordonnier, du stéarate de sodium et des verres de soude, dans le dernier cas jusqu'à 700°, d'après la méthode de torsion. La méthode utilisée exige une installation horizontale de la tige dont les bouts sont quadrangulaires. L'éprouvette est entourée d'un dispositif de chauffage pour obtenir la température désirée et la maintenir constante. Pour contrôler cette méthode, les auteurs ont employé la méthode de chute, en utilisant des billes de bicyclette en acier, dont la position était déterminée de temps à autre à l'aide des rayons X. Ils ont établi que le coefficient

des corps mentionnés est une fonction du temps, et qu'en supprimant la pression il y a une action opposée, diminuant avec le temps graduellement jusqu'à zéro. La vitesse de l'effet postérieur serait proportionnelle à la pression exercée.

Bingham (1904) a établi que la courbe de fluidité en fonction de la température, reliant les trois états d'agrégation, dans lesquelles un corps quelconque peut exister, atteint à une certaine température au voisinage de la température critique un maximum.

Doelter (1905) a mesuré approximativement la viscosité des fusions tenaces de silicates en fonction de la température et de la composition chimique par la profondeur de l'enfoncement d'une baguette en platine de 165 grammes.

Ladenburg (1906) a fait des études sur le frottement intérieur d'un liquide tenace (térébenthine de Venise = 3 colophane + 1 térébenthine) en fonction de la pression d'après les méthodes d'écoulement et de chute, en examinant en même temps l'exactitude pratique des lois de Poiseuille et de Stokes. Pour la méthode de chute il a employé des sphères en acier de 4,0, 3,2, 2,4 et 1 mm. 5 de diamètre. Il a établi que la loi de Poiseuille est valable pour les liquides d'une viscosité cent mille fois plus grande que celle de l'eau avec une approximation de 1 %. Pour la loi de Stokes il a établi qu'en utilisant les mêmes sphères mais non les mêmes vases, la paroi influe sur les résultats, et il a indiqué la correction nécessaire. D'après lui la viscosité augmente avec l'accroissement de la pression de même qu'avec l'abaissement de la température, ce qui ne serait pas à expliquer seulement par la variation de la densité.

Arndt (1907) a mesuré les valeurs absolues de la tenacité aux températures élevées, c'est-à-dire entre 750°-1115°, du métaphosphate de sodium et de l'anhydride borique comme de leurs mélanges d'après la méthode de chute. Il a utilisé un corps oblong et creux en platine d'un diamètre inférieur à celui d'une aiguille, qui est suspendu à un fil de platine de 0 mm. 2 de diamètre et dont l'extrémité est liée à un fil de cocon. Le fil de cocon passe dans la gorge d'une poulie extrêmement mobile, munie d'une longue et fine aiguille, dont la pointe indique sur une échelle le déplacement. La deuxième extrémité du fil de cocon porte un plateau, pouvant recevoir des poids. L'appareil était étalonné par l'huile de ricin, mais pour les températures élevées une correction était nécessaire à cause de la dilatation du corps, qui se déplace dans

le liquide. Il a été constaté, qu'il y a toujours une variation continue de la viscosité des corps étudiés.

Greiner (1907) a mesuré la viscosité de silicates fondus en fonction de leur composition chimique jusqu'à 1200° d'après la méthode de chute, utilisée par Tammann, en remplaçant la baguette en verre par une baguette en platine. Entre autre il a trouvé que le silicate de potassium est plus visqueux que le silicate de sodium, et qu'en général une augmentation de la teneur en composant basique, en anhydride tungstique ou borique diminue la viscosité, une augmentation de la teneur en silice l'accroît. D'après l'allure asymptotique des courbes viscosité-température il lui paraît vraisemblable, que la faible fluidité des silicates fondus atteint assez rapidement pendant l'accroissement de la température une valeur limite et qu'une fluidité plus grande ne peut pas être obtenue par une simple élévation supplémentaire de la température. Il a trouvé que le coefficient de viscosité peut être calculé d'après la formule de Graetz simplifiée:

Wrzesnewsky (1909), en utilisant la méthode d'écoulement sous forte pression pour les mélanges isomorphes des sels cristallisés (système chlorure/iodure de potassium), a mesuré les pressions d'écoulement, c'est-à-dire les pressions, auxquelles la masse, à une température donnée, commence à s'écouler, en fonction de la composition. Les valeurs obtenues, qu'il considère égales à la dureté, donnent une affirmation de la décomposition des cristaux mixtes, lorsque la température diminue.

D'après Bingham (1909) la fluidité d'un liquide surfondu tend asymptotiquement vers la valeur zéro. Il a fait (1911) des recherches sur la fluidité dans les trois états d'agrégation et sur le poids moléculaire des solides sous prétexte que le phénomène de viscosité peut être attribué aux trois états d'agrégation. Il affirme que la viscosité des gaz est indépendante du poids moléculaire et de la densité, mais qu'elle augmente avec la température. La viscosité des liquides augmente avec le poids moléculaire et la densité, et diminue avec la température et le volume. La viscosité des solides devrait être considérée comme fréquemment analogue à l'effet élastique postérieur. Mais l'amortissement des vibrations d'un fil varie beaucoup d'un corps à l'autre. Le coefficient d'amortissement augmente avec la température et dépend largement de l'histoire du produit et des conditions dans lesquelles il se trouve actuellement. Pour éliminer le contraste entre la viscosité de solides et liquides, il a fait une hypo-

thèse, considérant le frottement intérieur comme analogue au frottement extérieur. La viscosité ne dépendrait pas principalement de la cohésion, mais du rapport entre les volumes des molécules et les espaces entre elles. Quand ces espaces diminuent, le nombre de collisions entre les molécules augmente. Par conséquent la viscosité des gaz dépendrait principalement de la mobilité des molécules, celle des liquides du volume des molécules. Quoique l'effet élastique postérieur des solides cristallisés se manifeste aussi bien dans les liquides surfondus que dans les solides amorphes, la viscosité d'un corps cristallisé serait complètement indépendante de la viscosité d'un liquide surfondu et correspondrait à un corps de poids moléculaire beaucoup plus grand. L'élasticité ne dépendrait pas seulement de la viscosité, mais encore de la cohésion entre les molécules.

Doelter et Sirk (1911) ont déterminé les valeurs absolues de la viscosité des silicates fondus (diopside) entre 1200°-1300° d'après la méthode de chute, en utilisant l'appareil d'Arndt. Le corps immergé est remplacé par une sphère en platine de 6 millimètres de diamètre. Pour éviter l'étalement préalable du contre-poids, qui demande du temps et est difficile aux températures élevées, ils ont d'abord mesuré la densité du liquide. À partir de celle-ci, de la densité et du volume du corps immergé ils calculent la poussée exercée sur la sphère, et en déduisent le contre-poids nécessaire. Ils ont conclu que l'étude de la viscosité est une des plus difficiles recherches sur les silicates et qu'elle nécessitera encore beaucoup d'efforts pour être menée à bien.

Staley (1912) a étudié la viscosité des borates vitreux fondus d'après la méthode de chute, utilisée par Tammann, mais un peu modifiée, pour établir une loi au moins qualitative de viscosité. Il a trouvé que la viscosité diminue lentement, quand croît la température, et est une fonction hyperbolique de cette variable. La viscosité d'une série de borates vitreux peut être très différente aux basses températures et atteindre rapidement un minimum commun aux températures élevées. La viscosité de l'anhydride borique à une température donnée est plus grande que celle d'un mélange de ce corps et d'un oxyde basique. Entre les courbes des températures de fusion d'une série de borates et celles des températures d'égale viscosité il n'y aurait aucune analogie. On trouve des points eutectiques sur les courbes de viscosité, ce qui n'a aucune importance. Comme les combinaisons, correspondant à la relation : base : acide = 1 : 2, ont une viscosité bien plus petite que la valeur additive et comme pour de telles com-

binaisons d'après Smiles (*The relation between chemical constitution and some physical properties*, p. 78), il doit y avoir une dissociation remarquable d'un ou des deux composants, Staley suppose, que l'anhydride borique est une substance polymérisée, qui dans de tels mélanges serait décomposée par la présence d'une base à molécules plus simples.

D'après Faust (1913) il est probable que la viscosité ne change pas si le volume spécifique ne change pas.

Guye et Vassileff (1914) ont étudié le frottement intérieur des verres en fonction de la température entre 20° et 360° d'après la méthode de vibration de torsion, en utilisant l'appareil bifilaire de Guye et Freedericksz. L'éprouvette est placée dans un dispositif de chauffage. Pour éliminer l'influence de l'air sur les vibrations, on opère dans le vide. L'appareil permet l'enregistrement photographique. Les auteurs ont constaté que le décrement logarithmique (c'est-à-dire la viscosité) des verres étudiés présente une régularité remarquable dans ses variations avec la température. Ce décrement logarithmique semble être diminué par le recuit du verre. Il varie très rapidement avec la température et est d'autant plus considérable que le verre est plus fusible. Mais la variation avec la température n'est pas constamment croissante.

Field (1916) a étudié la viscosité de deux laitiers de hauts fourneaux aux températures de 1275 à 1575° d'après la méthode de rotation. Il a constaté que l'intervalle plastique du laitier plus riche en chaux est extraordinairement plus court que celui du laitier, où une partie de la chaux est remplacée par la magnésie.

Twyman (1917), en reconnaissant l'existence d'une relation entre la viscosité et la température de recuit des verres, a déterminé la viscosité de différents verres dans un grand intervalle de température d'après la méthode de relaxation. Il a indiqué, que pour les verres étudiés par lui, la mobilité double pour une élévation de température de 8°.

Michelson (1917) a développé les lois des courants élastico-visqueux en démontrant l'importance de la réactivité.

Faust (1919) a déterminé la viscosité de liquides consistants d'après une méthode particulière. Il a mesuré la vitesse de l'ascension des bulles d'air dans le liquide et a calculé le coefficient de viscosité d'après la loi de Stokes.

Washburn et Shelton (1919) ont étudié la viscosité de six variétés

de verres d'optique en fonction de la température et de la composition chimique dans l'intervalle de température 950-1360° d'après la méthode de rotation. Ils ont utilisé un cylindre creux en porcelaine, qui tournait dans un creuset cylindrique en porcelaine, contenant le verre fondu. Ce creuset est chauffé par une spirale de platine. Ils ont constaté que la viscosité varie dans l'intervalle de température étudié par eux d'après une loi hyperbolique. Washburn (1920), ayant observé dans l'emploi d'un agitateur dans la fabrication de verres optiques, que la force nécessaire pour actionner cet agitateur augmente avec la viscosité du verre, a suggéré l'utilisation d'un agitateur d'un type commercial ordinaire pour la détermination de relations entre les viscosités des verres. La variation de la force motrice, qui provoque la rotation à une vitesse définie, serait proportionnelle à la variation de la viscosité.

MM. Le Chatelier (1920) ont étudié les propriétés mécaniques des corps plastiques sur les verres et l'acier d'après la méthode de torsion des baguettes et ont démontré l'importance de la réactivité. Ils ont montré qu'il y a dans des corps plastiques au delà des déformations mécaniques réversibles : déformation élastique instantanée, déformation subpermanente ou réactivité, encore une troisième déformation : déformation visqueuse, comprenant la déformation subpermanente, dont la vitesse est une fonction exponentielle de la température.

Adams et Williamson (1920) d'après leurs études optiques sur la température de recuit des verres ont conclu que la valeur de la double réfraction d'un verre recuit à une température déterminée est inversement proportionnelle à la viscosité à cette température. Littleton et Roberts (1920) ont suggéré de déterminer la température de recuit d'un verre quelconque en mesurant la viscosité aux températures différentes et fixant la température à laquelle le verre étudié a la même viscosité qu'un verre standard à sa température de recuit.

Tool et Valasek (1920), en étudiant le recuit et les caractéristiques de verres, ont constaté une absorption de chaleur au-dessous de la température de recuit. Pendant l'étude du temps de recuit ils ont mesuré aussi la viscosité de quelques verres entre 440 et 660° d'après les méthodes de relaxation de déformation et de double réfraction. Ils ont constaté une discordance entre les résultats des deux méthodes, mais en général ils ont confirmé le résultat obtenu par Twyman, que la viscosité double pour chaque abaissement de température de 8°. Ils ont aussi établi que la température de recuit correspond à une

viscosité de $10^{13.7}$ poises. Le rapport entre la température de commencement de l'absorption de chaleur et la température de recuit varierait un peu d'un verre à l'autre. Ils ont donné une définition sur la distinction des propriétés élastiques, plastiques et visqueuses, et désignent les métaux et les verres sous le nom de matières élastico-plastico-visqueuses, auxquelles ils appliquent la théorie moléculaire de Maxwell-Butcher.

Masson, Gilbert et Buckley (1920) ont mesuré la viscosité de solutions colloïdales d'après la méthode de chute. Ils ont (1921) proposé la méthode de chute pour la détermination de la viscosité absolue de verres fondus avec enregistrement de la chute de la sphère à l'aide des rayons X sur une plaque photographique (radiographe). La sphère utilisée était en acier de 1/16 pouces de diamètre et était introduite au centre du liquide à l'aide d'un entonnoir en alundum. Pour les liquides les plus visqueux étaient utilisées des sphères en platine et pour les verres fondus des sphères plus grosses en nickel. Les expositions de la plaque photographique avaient lieu toutes les cinq secondes, la plaque se déplaçant d'un mouvement uniforme et donnant ainsi une courbe de chute, dont la vitesse est obtenue par les intervalles entre les images. Le dispositif pour l'introduction de sphères permet d'exécuter un certain nombre d'expériences consécutives, sans nécessiter l'ouverture du four, et d'étudier ainsi le même verre sur un grand intervalle de température.

Amsler (1922) à partir des expériences d'Adams et Williamson a calculé que la rigidité double pour un abaissement de température de 14° .

Liempt (1922) a fait des études systématiques sur la viscosité des solutions aqueuses de divers mélanges des molybdates et tungstates d'après la méthode d'écoulement, pour établir les combinaisons qui peuvent se former. M. Pascal (1923) a étudié la viscosité des solutions aqueuses de divers phosphates traités à différentes températures pour vérifier les combinaisons et établir les températures de transformation.

English (1923) a étudié par la méthode d'allongement l'effet de divers constituants sur la viscosité de divers verres à base de soude et contenant en outre de la chaux, de la magnésie, de l'alumine et de l'oxyde de plomb puis d'un verre à base de potasse et de l'oxyde de plomb, jusqu'à $150-200^{\circ}$ au-dessus de leur température de recuit. L'éprouvette se trouve au centre d'un dispositif de chauffage élec-

trique. Le verre de composition : 1 mol. de soude à 3 mol. de silice, est considéré comme le verre initial et les autres comme des substitutions. Il a supposé que la viscosité des verres juste au-dessous de la température de solidification permet de déterminer la température de recuit et l'intervalle de température entre la température de recuit et la température de trempe, intervalle qui demande un refroidissement très régulier. Il a voulu vérifier les résultats de Twyman et a trouvé, que le gradient de la variation de viscosité au voisinage de la température de recuit est généralement constant, la viscosité est diminuée de moitié pour un accroissement de température de $8-12^{\circ}$. Donc les résultats de Twyman seraient approximativement exacts pour les températures voisines de la température de recuit et particulièrement pour les verres ramollis. L'auteur en a conclu, que la mobilité est approximativement, mais en général pas exactement, une fonction logarithmique de la température, et qu'aux températures supérieures à celles étudiées par lui les courbes viscosité-température montrent pour presque tous les verres, sinon pour tous, un point d'inflexion.

M. Le Chatelier (1924) dans sa discussion des résultats obtenus par Washburn et Shelton sur la viscosité de verres indique pour la variation de la viscosité avec la température la formule 25. Il expose qu'il ne ressort de ces recherches aucune relation nette entre la composition chimique du verre et l'étendue de son palier de fusibilité. Cependant la viscosité est certainement fonction de la composition chimique et elle doit très vraisemblablement en être une fonction continue. Il constate une discordance de la variation de la viscosité des verres non dévitrifiés au voisinage de 500° et signale qu'il serait très intéressant de faire des mesures de viscosité couvrant tout l'intervalle de température dans lequel cette discordance se manifeste, c'est-à-dire dans l'intervalle plastique. Mais on ne peut employer les méthodes de mesures convenant pour les corps solides ni pour les corps liquides. Il dit qu'on pourrait sans doute aborder ce problème en se servant d'un procédé de mesure basé sur l'écoulement du verre sous pression à travers l'orifice d'une filière, comme on le fait pour le façonnage des pâtes argileuses ou le filage des métaux.

English (1924) a poursuivi ses études systématiques de l'effet de la composition sur la viscosité de séries de verres, qu'il a étudiées aux basses températures et pour d'autres verres jusqu'à 1400° , présumant que l'étude de la viscosité des verres dans ce domaine de température est d'une grande importance non seulement pour la fabrication

des verres (à l'égard de la monte des bulles de gaz) mais encore pour les études physico-chimique des équilibres dans les mélanges de silicates. Il a utilisé la méthode de rotation, modifiée et simplifiée par lui, en considérant qu'en pratique la viscosité de verres est un des facteurs qui déterminent la vitesse maxima, avec laquelle un agitateur peut être mu dans le produit en fusion. Par suite de l'abaissement de la température, à laquelle se trouve ce produit, l'intensité maxima de l'agitation doit être réduite à une valeur correspondante. Mais il n'admet pas la suggestion de Washburn, d'utiliser un agitateur ordinaire, car avec un tel appareil on ne peut atteindre des résultats précis. On ne peut obtenir de résultats comparables, que si tous les multiples facteurs d'influence sont maintenus constants, ce qui dans la pratique n'est pas possible dans la plupart des cas. L'auteur a utilisé pour le verre un creuset cylindrique en porcelaine, fixé au centre d'un four électrique. Le corps tournant est une tige cylindrique en alliage de platine et d'iridium de $5/8$ pouce de diamètre et $23/4$ pouces de long, dont le bout inférieur, enveloppé d'un gobelet en porcelaine, plonge verticalement à une certaine profondeur exactement dans le centre du contenu du creuset, et l'autre bout est fixé à un tube en porcelaine à l'aide d'une pâte résistante. Le tube en porcelaine porte à son extrémité supérieure une poulie légère horizontale et peut tourner avec la tige dans deux coussinets à balles, installés aux extrémités supérieure et inférieure d'un tube métallique extérieur, qui peut se déplacer verticalement avec le tube en porcelaine. Le fil de soie, qui entoure la poulie horizontale, passe sur une petite poulie verticale et porte un plateau en aluminium. On a mesuré à l'aide d'un chronomètre le temps d'une rotation complète, quand la vitesse de rotation a atteint une valeur constante sous l'influence des poids jugés nécessaires. Pour obtenir des résultats comparables, il est nécessaire que la quantité de verre, la profondeur d'immersion et la position centrale de la tige tournante ainsi que les dimensions des gobelets soient toujours les mêmes. Pour la mesure de la température on utilise un couple thermoélectrique, dont la soudure se trouve à côté de la tige tournante au-dessus du ménisque du produit fondu. L'appareil est étalonné à l'aide de sirop. Les courbes de viscosité, obtenues pour les températures élevées, pouvaient prolonger les courbes, obtenues précédemment pour les basses températures, et ont en général confirmé que les conclusions antérieures valent même pour les températures élevées.

Stott, Irvine et Turner (1925) ont fait des mesures sur la viscosité de 13 verres à l'état solide et à l'état liquide de 500 à 1500°, à savoir. aux basses températures d'après la méthode de torsion, aux hautes températures d'après la méthode de chute et exceptionnellement aussi d'après la méthode de rotation. Dans la méthode de torsion la tige était placée dans une position verticale à l'intérieur d'un dispositif de chauffage électrique. Le socle mobile se trouve à l'extrémité supérieure de l'éprouvette. Une prolongation du socle mobile porte une poulie horizontale, munie dans son axe d'un miroir, dont on lit les déviations sur une échelle graduée. Sur deux poulies verticales passent les extrémités d'une ficelle, enroulée sur la poulie horizontale. A ces deux extrémités de la ficelle sont suspendus des poids égaux. Dans la méthode de chute les sphères en platino-iridium étaient suspendues au fléau d'une balance. La position de la sphère était suivie à l'aide d'une échelle, fixée au fil de suspension, dont on mesure le déplacement avec une lunette. La sphère partait du fond du vase. Celui-ci était chauffé électriquement et un pyromètre optique indiquait les températures. L'étalonnage était fait à l'aide de sirop en utilisant des sphères non suspendues en acier de 3,64 pouces de diamètre. On a constaté que la vitesse de chute diminue linéairement au voisinage du fond du vase. Dans la méthode de rotation les cylindres étaient en alliage « reactole » ou en argile de chine pour les températures les plus élevées.

Stott (1925) a trouvé quelques résultats complémentaires des résultats de Washburn et Shelton et d'English sur la viscosité des verres. Il a comparé les résultats obtenus par lui avec les résultats de Washburn et Shelton et d'English, comme aussi avec leur interprétation par M. Le Chatelier. Il a montré pour un verre ordinaire l'existence d'un point d'inflexion sur la courbe logarithmique viscosité-température au-dessus de 500° et a vérifié l'absorption de chaleur pendant l'échauffement, observée par Tool et Valasek, et dont le commencement serait à 534°. Il en déduit que les deux phénomènes sont dûs à un même changement dans la constitution des verres et que tout verre en équilibre possède un point ou un intervalle de transition dans les environs de 500° et une viscosité de $10^{3.7}$ poises. Comme les mesures, examinées par M. Le Chatelier, ne comprennent pas de telles viscosités, les discontinuités sur les courbes viscosité-température qui apparaissent aux points de viscosité plus faible, devraient être dues à des causes autres que l'absorption de chaleur. L'auteur démontre

que les valeurs obtenues par English d'après la méthode d'allongement sont trop élevées et qu'English définit la température de recuit au moyen d'une viscosité considérablement trop faible. Stott a vérifié que les variations de la viscosité aux basses températures seraient liées au phénomène de réactivité. En faisant les corrections nécessaires d'après la loi de Michelson, il a montré que les courbes logarithmiques viscosité-température changent notablement d'aspect après cette correction et qu'elles montrent une discontinuité entre 486-529°, qui pourrait être attribuée au point d'inflexion de la courbe logarithmique viscosité-température, trouvé entre ces températures. Il en déduit, que la formule de Le Chatelier serait altérée par un changement de la valeur de l'unité de viscosité et devrait être considérée comme un cas spécial de l'équation représentée par la formule 26. Elle serait d'une application générale dans le cas seulement où l'on peut trouver une valeur acceptable pour l'unité égale de viscosité. Il tient pour nécessaire la modification de la méthode de rotation, utilisée dans le Nat. Physic. Lab. (méthode d'English), demandant que le cylindre interne soit très exactement centré. Enfin il suggère l'emploi de produits d'une pureté connue et fondus sans y introduire d'impuretés.

On sait que la propriété la plus importante d'un verre est l'intervalle plastique. L'aperçu précédent montre qu'on n'a pas jusqu'ici réussi à étudier avec exactitude le coefficient de viscosité dans toute l'étendue de cet intervalle. On sait seulement que le ramollissement ou la solidification d'un verre s'effectuent toujours à peu près aux mêmes températures. Etant donné que la viscosité est une fonction de la température, il est clair que l'intervalle plastique d'un verre est déterminé par la variation de sa viscosité avec la température, et la température de ramollissement comme la température de fusion, s'il y en a une, seraient des fonctions de la viscosité. Il faut donc encore citer quelques essais pour trouver des valeurs comparables des températures appartenant à l'intervalle plastique.

Hittorf (1851) a le premier montré pour l'intervalle plastique d'un corps amorphe (le selenium), que la masse liquide passe pendant le refroidissement régulièrement par tous les degrés de tenacité jusqu'à la solidification complète.

Schott (1891) a déterminé le point de ramollissement de verres différents en exposant des bâtonnets de ces verres en forme de cylindres à extrémités planes un temps prolongé aux températures définies. Avant et après, le verre était examiné en lumière polarisée. D'après

lui le point de ramollissement est la température la plus basse, à laquelle les verres perdent leurs tensions acquises pendant la solidification. On voit que Schott accepte la température de recuit comme la température de ramollissement.

Grenet et Chatenet (1896) ont étudié la température d'affaissement de verres simples, composés de silice ou d'anhydride borique avec une base, en fonction de la température. Ils ont observé l'affaissement sous leur propre poids de prismes de 30 millimètres de haut et 10 millimètres de diamètre à la demi-hauteur. Grenet (1898) a poursuivi ces études en utilisant des prismes triangulaires de 30-40 millimètres de haut et 8-12 millimètres de côté. D'après lui la fusibilité des verres comme du reste de tous les corps amorphes n'est pas définie par une température où le corps passe brusquement de l'état solide à l'état liquide, ainsi que cela a lieu pour les corps cristallisés. Cette fusibilité se manifeste par un ramollissement progressif et ne peut être définie que par la mesure d'une série de températures, pour lesquelles la malléabilité du verre, appréciée par un caractère arbitrairement choisi, prend une valeur déterminée. Donc il a introduit, à côté de la température d'affaissement, la température de recuit rapide d'un verre trempé, caractérisée par l'extinction de la double réfraction, et la température de trempe, à partir de laquelle le verre refroidi brusquement cesse de se tremper. D'après l'auteur le fait le plus intéressant qui se dégage de ses mesures, est la proximité des températures de trempe et de recuit.

Tammann (1899) a montré pour les liquides surfondus, que pendant le refroidissement la viscosité augmente très rapidement à partir d'une certaine température et qu'il ne s'agit pas ici pendant le réchauffement d'un point de ramollissement, mais d'un intervalle de ramollissement, dans lequel la viscosité varie d'une manière continue.

Day et Allen (1900) ont étudié la viscosité du borax anhydre à l'aide d'un gros fil de platine, agité dans la masse en état de transition. Ils ont constaté que ce borate passe de l'état solide à l'état liquide-visqueux par tous les degrés de tenacité. Pendant la solidification il y a aussi un épaissement graduel sans dégagement de chaleur et les courbes température-temps ne présentent pas de discontinuités. Leurs tentatives pour trouver une limite inférieure de l'intervalle plastique n'ont pas abouti.

Shepherd et Rankin (1905) déclarent que les mélanges visqueux de silicates de concentrations différentes possèdent tous les états de

viscosité possible depuis une tenacité extraordinaire jusqu'à une fluidité extrême (silicate neutre d'alumine) et qu'il serait par conséquent impossible de déterminer le liquidus de tels systèmes.

Schaller (1909) a préparé des fils de verres et a mesuré la température à laquelle ils présentent pendant l'échauffement une certaine tenacité.

Beck et Stegmüller (1910) proposent d'accepter comme température de ramollissement la température à laquelle les grains d'un verre commencent à s'agglomérer en une masse compacte. Comme la masse devient à ce moment conductrice, on peut mesurer cet instant avec exactitude à l'aide d'un circuit galvanique, passant par la masse.

Vesely (1911) a conclu que les verres n'ont pas un point de fusion net, mais qu'il faut considérer un intervalle de température, pendant laquelle les verres se ramollissent. La mesure de la viscosité dans cet intervalle de fusion permettrait seule d'apprécier la fusibilité des verres.

D'après M. Le Chatelier (1914, p. 249) une des propriétés essentielles de tous les corps amorphes est la variation continue de la viscosité en fonction de la température. Le passage de l'état solide à l'état liquide est progressif; il n'y a pas de point de fusion brusque mais, suivant les cas, suivant la composition des verres, la variation du coefficient de viscosité peut être plus ou moins rapide. Du moment où il n'y a pas de point fixe, on doit, pour définir le phénomène, étudier la corrélation entre les changements de température et les changements de solidité du verre. M. Le Chatelier comprend les trois températures caractéristiques de Grenet, correspondant à des consistances nettement différentes, comme palier de fusibilité, qui ainsi que sa température moyenne (p. 252) dépendent exclusivement de la composition chimique du verre. Le palier serait d'autant plus étendu que le rapport du nombre de molécules de silice à celui de protoxydes serait plus grand et sa température moyenne serait d'autant plus basse que les oxydes basiques entrant dans la composition du verre, seraient plus fusibles et en plus forte proportion.

Weidert et Berndt (1920), pour pouvoir comparer l'intervalle de transition de divers verres de l'état solide à l'état liquide et inversement, ont proposé pour la détermination de la température limite inférieure de cet intervalle la « température de déformation ou détension », c'est-à-dire la température à laquelle un verre peut supporter la première impression durable, et pour la limite supérieure la « tem-

pérature d'écoulement », à laquelle un verre perd complètement sa forme et présente une surface plane. L'obtention de valeurs comparables dépend de certaines conditions à observer.

Tammann (1925) dit : « Si une substance vitreuse est chauffée progressivement et que l'on note l'accroissement de température, on ne remarque aucune chaleur d'absorption pendant l'intervalle de température du ramollissement. La température de fusion ne peut être observée sur la courbe. D'autre part le volume du verre varie suivant la même loi à l'état liquide ou à l'état vitreux durant l'intervalle de ramollissement ».

b) ANOMALIES THERMIQUES DES VERRES.

L'observation des discontinuités dans les propriétés des verres en fonction de la température a été faite depuis assez longtemps. Déjà Callendar et Holborn (1891), en étudiant la dilatation d'un verre jusqu'à 500°, ont observé une irrégularité, qu'ils ont ramenée aux phénomènes de tensions superficielles. Holborn et Grueneisen (1901) ont trouvé pour un verre borosilicate de Iéna une courbe dilatation-température, représentée par une parabole. Mais ils confirment leurs résultats antérieurs : la courbe dilatation-température de la porcelaine de Berlin ne peut être représentée par une formule du deuxième degré, car ils trouvent une discontinuité au-dessous de 700 à 800°. Ils expliquent cette apparition par un changement d'état de la porcelaine.

D'après M. Le Chatelier (1890), Callendar (1901), Shenstone (1901), Holborn et Henning (1903), Kaye (1910) et Harlov (1911) le coefficient de dilatation du verre de quartz est jusqu'à 1000° extrêmement petit, mais de 1000 à 1200° il croît relativement beaucoup. D'après M. Le Chatelier la dilatation est au-dessous de 1000° à peu près régulière. D'après Holborn et Henning elle est plus régulière que M. Le Chatelier ne l'indique, mais il n'est pas exclu qu'il y a au-dessus de 500° un point d'inflexion dans la courbe de dilatation, point qui se montre plus visible chez le quartz. D'après Harlov, qui a aussi déterminé la dilatation cubique, le coefficient de dilatation change de signe à environ — 80°.

Stierlein (1907) a trouvé qu'il y a pour la courbe de la chaleur spécifique du verre de quartz en fonction de la température entre 700 et 800° un point anguleux. Il calcule ce point à environ 784°. Il dit

1	$F = \frac{n O v}{a}$	F = frottement entre deux couches mobiles n = coefficient de frottement intérieur O = surfaces des couches mobiles v = vitesse relative entre les couches mobil.	0
2	$v = \frac{\pi p s h r^4}{8 n l}$	a = distance entre les couches mobiles p = pression spécifique de l'eau s = poids spécifique du liquide h = hauteur du liquide r = rayon intérieur du tube l = longueur du tube	1
3	$v = \frac{q}{T}$	q = quantité du liquide écoulé T = temps d'écoulement (v = sa vitesse)	
4	$n = \frac{n_0 s t}{s_0 t_0}$	t = température x ₀ = valeurs dépendant du liquide de comparais	
5	$n = \frac{n_0 v_0}{v}$	v = vitesse de déplacement vertical	
6	$p = 6 \pi n r v$	p = pression(poids) appliquée r = rayon de sphère	
7	$6 \pi n r v = \frac{4}{3} \pi g r^3 (S - s)$	g = constante de gravitation S = poids spécifique de sphère s = poids spécifique de liquide	2
8	$\frac{1}{(1 + 2.4 \frac{K}{R})(1 + 3.3 \frac{K}{h})}$	R = rayon du vase h = hauteur du liquide	
9	$k = \frac{n}{m}$	k = coefficient de glissement m = coefficient de frottement extérieur	
10	$Z = 4 \pi n h r^2 u$	Z = moment de rotation h = immersion du cylindre rotatoire r = rayon du cylindre immergé u = vitesse angulaire de rotation	
11	$\frac{R^2}{R^2 - r^2}$	R = rayon intérieur du vase	4
12	$n = K (P - p) T$	K = constante d'étalonnage de l'appareil P = poids appliqué, provoquant la rotation dans la substance à étudier p = dans l'air T = temps d'une rotation déterminée	
13	$n = A \frac{t_x - t}{t - t_0}$	A = constante t _x = température critique t ₀ = température de viscosité infinie	5
14	$n = -\frac{K}{t - C}$	K = constante C = constante	
15	$d = \frac{a n}{2 D}$	d = déplacement vertical (compression) a = distance initiale entre les plaques D = distance du miroir de l'échelle	
16	$n = \frac{160 g p T}{\pi r^4 a^2 (\frac{1}{a^2} - \frac{1}{a^2})}$	T = durée de compression en min. r = rayon de la plaque mobile de la presse.	8
17	$n = \frac{60 g p a T}{b h d}$	a = distance de feuilles initiale b = largeur de l'éprouvette h = hauteur de l'éprouvette	
18	$n = e k$	e = coefficient d'allongement par min. k = constante, due à la nature de la substance	9
19	$n = \frac{2160 g a q (p - f) T}{\pi r^4 u}$	a = distance entre les surfaces de l'axe et de l'enveloppe circulaire q = bras de levier du poids appliqué p f = frottement réduit au bras de levier q (u = degré, T = min., r = de l'éprouvette)	11
20	$n = \frac{21 C}{\pi r^4 u}$	C = couple appliqué (l, r = de l'éprouvette, u = pour l'extrémité mobile)	
21	$\frac{f}{ds} = n = E T$	f = force appliquée s = déformation E = module d'élasticité d'après loi de Hooke T = relaxation (t = température)	12
22	$T = T_0 e^{\frac{t - t_0}{k}}$	k = constante	
23	$D = \frac{\pi r^4 T n}{4 J l}$	D = décrement logarithmique doublé T = période de la vibration J = moment d'inertie de la charge (r, l = du fil)	13
24	$n = \frac{n_0 t}{t_0}$		14
25	$\log \log n = -M t + P$	M = constante P = constante (t = température)	
26	$\frac{n}{n_0} = P - M t$	n ₀ = unité égale de viscosité	-

qu'il n'est pas impossible, que par les études de grands intervalles de température on trouve aussi pour d'autres substances un point anguleux analogue de la courbe de chaleur spécifique en fonction de la température, et que ce serait une propriété assez répandue des corps solides. D'après Rinne et Becke (1908) la chaleur spécifique du verre de quartz, qui est à peu près constante au-dessus de 800° , augmente de nouveau à partir de 1200° . Enfin d'après White (1919) il semble que la chaleur spécifique augmente aussi aux températures élevées pour les verres autres que celui de silice.

Doelter et Sirk (1911), en mesurant la viscosité du diopside fondu, ont constaté, qu'il y a pendant le refroidissement entre 1220 et 1240 un accroissement subit de la tenacité, quoique la substance d'après l'examen au moyen d'une tige de platine ne soit pas encore solidifiée. Guye et Vassileff (1914) ont constaté des irrégularités réversibles dans la viscosité des verres industriels, dont les courbes montrent des maxima, à savoir pour des verres ordinaires et des verres de plomb à $250-280^{\circ}$, pour des verres d'Iéna à 420° .

D'après M. Le Chatelier (1914, p. 492) la dilatation des pâtes argileuses présente une anomalie qui rend très difficile l'application satisfaisante de couvertes vitreuses. Tous les verres ont un coefficient de dilatation croissant progressivement avec la température, c'est-à-dire que la courbe représentative des allongements en fonction de la température tourne sa convexité vers l'axe de température; pour l'argile le phénomène est exactement contraire.

Quinke (1915) a énoncé que les dilatations différentes d'un verre pour des vitesses variables de refroidissement et de réchauffement dépendent de la quantité de silice ou de silicates, qui se transforment en une autre modification allotropique. Il déclare que toutes les matières de la nature montrent pendant le refroidissement à partir d'une température très élevée jusqu'à une température très basse une série des modifications allotropiques, ayant des molécules de grandeur différente, qui croît avec l'abaissement de la température.

Une absorption de chaleur latente pendant l'échauffement des verres au voisinage de la température de recuit a été aussi assez souvent signalée. So (1917) a observé une absorption de chaleur pendant l'échauffement. Il a considéré cette absorption comme due à une chaleur de solution ou réaction chimique, ou comme une chaleur latente d'un changement d'état, due à la fusion de quelque composant dans le verre. Il a remarqué aussi des irrégularités dans la dilatation

de verres recuits et non recuits, irrégularités qu'il a attribuées aux imperfections de sa méthode de mesure.

Braesco (1920) a signalé l'accroissement irrégulier du coefficient de dilatation du métasilicate de soude à l'état vitreux. Peters (1918) a trouvé un accroissement rapide dans la dilatation des verres entre 500 et 600°. Pietenpol (1920), en étudiant la dilatation de verres optiques et autres depuis la température ordinaire jusqu'à 750° à l'aide d'un microscope à chauffage électrique, a trouvé, en accord avec Peters, que le coefficient de dilatation de verres recuits est une fonction linéaire de la température entre 450-550° et dépend de la composition du verre. Mais après il croît dans l'intervalle de 60 à 100° de quatre à six fois, pour devenir à nouveau presque linéaire et en général un peu plus grand qu'aux températures basses. Dans des verres non recuits le coefficient de dilatation décroît en général continuellement depuis environ 420° dans un intervalle de température de 100 à 150°.

Peters et Cragoe (1920) ont observé le même effet pour la dilatation des verres industriels dans un intervalle de température limité : « intervalle critique », le coefficient de dilatation atteint, après la transformation, une valeur 3 à 8 fois plus élevée. Ils ramènent cet effet aux propriétés physiques de la masse. Tool et Valasek (1920), en étudiant le recuit et les caractéristiques des verres industriels, ont trouvé par la méthode de polarisation elliptique une discontinuité pour la double réfraction en fonction de la température, et par la méthode thermique différentielle un accroissement de l'absorption de chaleur au début du recuit, puis un changement dans la chaleur spécifique. Pendant le refroidissement il y a un dégagement de chaleur dans le même « intervalle critique ». Ils expliquent ces phénomènes par des transformations qui se produisent au voisinage du domaine de la température de recuit, transformations qui n'appartiennent pas seulement aux composés à base de silice et ne sont pas nécessairement de vraies transformations endo ou exothermiques. La nature exacte de ce changement n'aurait pas son origine dans le groupement moléculaire. Ils admettent plutôt une coexistence de phases en équilibre.

Eckert (1920) attribue les anomalies de verres complexes à l'influence de la température sur la constitution chimique, produisant des complexes entre les molécules de silice et de silicates, puis à des réactions réversibles entre ces complexes : polymérisations, formation de colloïdes, etc...

Wietzel (1921) a essayé d'établir les relations de stabilité de la phase

vitreuse de la silice par des diagrammes d'état à la manière thermodynamique (cal. mol.-température) à l'aide du théorème thermodynamique de Nernst dans le cas des systèmes : silice vitreuse / cristobalite et silice vitreuse / quartz, sans cependant avoir réussi. Mais il a vérifié que la silice vitreuse montre dans un certain intervalle de température une chaleur spécifique inférieure à celle du quartz et du cristobalite. Par conséquent il n'admet pas ici la généralisation de la règle de Van't Hoff (1914), d'après laquelle une modification qui est stable à une température plus élevée, possède une chaleur spécifique plus grande. La silice vitreuse se ratatine en dessous de -80 et au-dessus de 1200° . Dans le premier cas le coefficient de dilatation devient négatif; c'est qu'il considère comme un phénomène, qui se produit souvent en conséquence d'une solidification ou transformation. Il croit que les irrégularités de la silice vitreuse aux températures élevées sont liées au ramollissement qui doit commencer à $1200-1400^{\circ}$.

Lebedeff (1921), d'après ses études sur le polymorphisme et le recuit de verres, a constaté que les variations de l'indice de réfraction, qui apparaissent dans les mêmes verres à cause de traitements thermiques différents, sont trop grandes pour pouvoir être ramenées seulement aux tensions survenues pendant le refroidissement. Au contraire, on serait conduit à supposer des transformations dans les verres. Pendant l'échauffement il a constaté d'après la méthode thermique différentielle : au-dessus de 500° une absorption de chaleur, qui était accompagnée d'un accroissement de la dilatation et de même valeur que celle de la transformation entre les deux modifications du quartz. Il a donc conclu à une transformation polymorphe dans les verres. Mais Lafon (1922), d'après l'enregistrement d'anomalies de dilatation des verres industriels, n'admet pas une transformation polymorphe, ramenée au quartz, car la silice se trouve dans les verres à l'état amorphe, comme le prouve le faible coefficient de dilatation de verres. Aussi l'anomalie pourrait descendre à 400° . Il croit plutôt à une transformation allotropique de la silice amorphe, analogue à celle que l'on observe dans le soufre fondu, qui explique l'absorption de chaleur latente souvent signalée pendant l'échauffement des verres au voisinage de la température de recuit et peut être la cause des phénomènes de double réfraction, observés dans la silice vitreuse.

Les anomalies des verres ont été observées dans l'intervalle de température du recuit même à l'aide d'autres propriétés physiques en fonction de la température, comme par exemple par Jessop, Harris et

Filon (1922) et Filon et Harris (1923) pour la photoélasticité des tensions, par Troymann et Siméon (1923) pour la densité d'un verre trempé, par Schoenborn (1924) pour la résistance électrique.

M. Le Chatelier (1924) explique la discordance des résultats relatifs aux variations de viscosité au voisinage de 500° par l'existence supposée de deux états allotropiques α et β , se succédant dans un intervalle de température variable d'un verre à l'autre, mais généralement compris entre 500 et 600°; les mesures faites à haute et basse température ne porteraient pas sur la même variété allotropique de verre, la variation du coefficient de viscosité étant beaucoup plus grande pour la variété α stable à basse température. Contrairement à ce qui se passe pour le soufre, la variété α aurait au point de transformation une viscosité plus faible que la variété β stable à chaud. Au moment de la transformation en température montante, le verre ne s'épaissit donc pas comme le fait le soufre, il doit au contraire prendre une fluidité plus grande. Cela explique la brusquerie avec laquelle le verre s'affaisse pendant les mesures de dilatation, dès que la transformation commence, ce qui empêche de suivre celle-ci jusqu'à sa réalisation complète.

Stott (1925) considère comme probable, qu'en l'absence d'une dévitrification, la viscosité des verres varie avec la température d'une manière continue, sauf dans le domaine d'une viscosité d'environ $10^{17.3}$ poises et peut-être aux températures inférieures, où on n'a fait que peu de mesures. Stott, Irvine et Tourner (1925) ont trouvé pour les courbes viscosité-température d'un verre un point d'inflexion qu'ils croient probablement correspondre avec la discontinuité dans la dilatation, apparaissant normalement à une température un peu inférieure à la température de recuit. Hampton (1925) a aussi trouvé un point d'inflexion sur la courbe viscosité-température.

Tool et Eichlin (1925) ont montré, que les coefficients thermiques de la densité et d'autres propriétés des verres varient fortement pendant l'échauffement avec les traitements thermiques préalables, dont les relations avec ces coefficients ne sont pas toujours faciles à établir, surtout quand les verres contiennent beaucoup de silice. Ils ramènent ces phénomènes à la petite variation de la viscosité avec la température, ou à la présence de deux ou plusieurs groupes ou types de transformations, qui peuvent s'associer, ou encore à la chance plus grande de former certaines molécules ou groupes de molécules. Ils ont montré que quelques verres ont deux régions (ou même plus) d'accroissement

de l'absorption de la chaleur, et que certains ou même tous ces effets endo ou exothermiques semblent être dus à des phénomènes analogues à ceux de surchauffe ou surfusion, comme à une tendance à produire un grand nombre, parfois excessif, de transformations normales, réparties sur un intervalle de température restreint. Ils croient que la mobilité et ses variations voudraient modifier les courbes d'échauffement, en considérant que les transformations qui produisent les effets thermiques, sont indubitablement retardées par la rigidité.

Enfin Samsoen (1927) a vérifié l'existence du phénomène appelé « anomalie de dilatation des verres » dans toutes les catégories de corps existant à l'état amorphe. Il confirme l'existence d'une transformation dans tous les corps à l'état vitreux, transformation qui est donc une propriété générale de toutes les substances amorphes et est caractérisée par une discontinuité dans toutes les propriétés physiques (chaleur spécifique, conductivité calorifique, etc...). C'est seulement à partir de cette transformation que, par échauffement, l'état amorphe passe d'une façon progressive et continue à l'état fluide en même temps que toutes les propriétés varient avec la température sans la moindre variation brusque, sauf le changement du coefficient de dilatation, qui se produit toujours à température fixe. Il en déduit que la transformation des verres n'est pas un simple changement d'état allotropique, semblable à celui que l'on observe dans le soufre fondu, car il s'agit d'un changement du coefficient de dilatation cubique, sans changement des dimensions au point de transformation, comme c'est le cas habituel dans les transformations allotropiques. Comme cette transformation du verre précède toujours de peu le point d'affaissement, il croit, qu'elle est liée au degré de viscosité de la substance beaucoup plus qu'à sa nature chimique. Et comme l'immobilité des molécules, généralement obtenue par cristallisation, pourrait être obtenue également par un certain degré de viscosité, qui caractériserait la température de transformation, pour les températures inférieures à celle-ci on aurait un véritable état solide-amorphe, dans lequel toute cristallisation serait impossible, et c'est seulement au-dessus de la température de transformation ou dans son voisinage, qu'un corps a le plus de tendance à cristalliser.

c) LES BORATES DE POTASSIUM ET DE SODIUM.

L'analyse thermique des systèmes binaires, constitués par les oxydes de B, de K et de Na est d'un très grand intérêt tant théorique que pratique. En effet un très grand nombre de borates ont été signalés et on n'a vérifié l'existence que de bien peu d'entre eux. D'après M. Le Chatelier (1891) il n'y a pas des composés de la chimie minérale qui soient aussi mal connus que les borates métalliques. Dans les Traités de Chimie on ne trouve pas indiqué moins de onze proportions dans lesquelles l'anhydride borique se combinerait aux bases.

Dans le Gmelin-Kraut (1911) on trouve cité six borates de K et de Na, résultant de la combinaison d'une molécule d'oxyde alcalin avec 1 à 6 molécules d'anhydride borique, c'est-à-dire les méta, bi, tri, tétra, penta et hexaborates. Mais les penta et hexaborates de K et Na, et le tétraborate de Na, ne sont connus qu'à l'état hydraté.

En outre il est vraisemblable de supposer l'existence des composés, dans lesquels l'oxyde de la base est à l'oxyde de l'acide dans le rapport 2 : 3, c'est-à-dire des sesquiborates, car dans la nature on rencontre des borates hydratés de Ca et des borates doubles, ayant une formule analogue. Puis Ditte (1873) a préparé par voie sèche les sesquiborates de Ca, Sr et Ba. M. Le Chatelier (1891) a essayé de préparer le borate de Mg, mais il a conclu que le produit obtenu serait un mélange. Mazzetti et Carli (1926) ont obtenu le sesquiborate de Cd.

Enfin des borates basiques ont été préparés par voie sèche, correspondant aux relations moléculaires suivantes entre la base et l'acide :

Pour la relation 3 ; 2, c'est-à-dire les cosesquiborates de :

Na par Arfvedson () ;

Mg par Ditte (1873) et par Ebelmen (1887) ;

Ca et Sr par Ditte (1873) ;

Co et Mn par Ebelmen (1887) ;

Zn par Le Chatelier (1891) et Guertler (1904, p. 225).

M. Le Chatelier (1891) a contesté l'existence du cosesquiborate de Mg, acceptée pour les cristaux d'Ebelmen, analysés antérieurement par lui, et a exprimé, qu'aussi les autres produits d'Ebelmen n'appartiennent pas à cette relation moléculaire, mais à la relation 2 : 1.

Pour la relation 2 : 1, c'est-à-dire les pyroborates de :

Na par Mallard (1873) ;

Mg par Ebelmen (1851), par Le Chatelier (1891) et par Guertler (1904);
Ca par Ebelmen (1851), par Ouvrard (1901) et par Guertler (1904,
p. 337);

Sr et Ba par Ouvrard (1901) et par Guertler (1904, p. 337);

Zn par Ebelmen (1851);

Co et Mn par Ebelmen (1887), par Le Chatelier (1891), par Ouvrard
(1900, p. 335) et par Guertler (1904, p. 225);

Ni par Guertler (1904, p. 225);

La et Dy par Nordenskjöld (1861).

Le pyroborate de Mg se trouve aussi dans la nature (Ascharite) à l'état hydraté.

Pour la relation 3 : 1, c'est-à-dire les orthoborates de :

Na par Benedikt (1874) et par Mallard (1872), mais le dernier a révoqué (1873) son résultat antérieurement obtenu.

Mg par Ebelmen (1887), par Le Chatelier (1891) et par Guertler (1904);

Ca et Sr par Guertler (1904, p. 337), mais indiqués comme incertains;

Ba par Ouvrard (1901) et par Guertler (1904, p. 337);

Al et Co par Ebelmen (1887);

Mn par Ebelmen (1887) et par Ouvrard (1900, p. 335);

Cd par Ouvrard (1900, p. 172).

De tous ces borates seul les metaborates et les biborates de K et Na sont préparés industriellement. Guertler (1904) signale, que l'on obtient fréquemment par fusion de borates hydratés des borates anhydres, mais qu'il n'est pas vérifié que les produits obtenus soient des combinaisons véritables.

Ni les systèmes constitués par les oxydes de K, de Na et de B, ni ceux constitués par ces oxydes alcalins et les oxydes de Si, de Ti et de Zr n'ont été étudiés jusqu'ici au moyen de l'analyse thermique. Comme les oxydes de K et de Na n'étaient pas encore préparés en quantité notable, il faut employer les carbonates alcalins au lieu des oxydes. On sait que l'oxyde de B, comme les oxydes de Si, de Ti et de Zr, ne déplace que partiellement l'oxyde de C (veut toujours dire : anhydride carbonique) jusqu'à une teneur, qui est fonction de la concentration du mélange et de la température.

Au sujet du déplacement de l'oxyde de C des carbonates par la silice Rose (1823) et Yorke (1857) ont établi que les quantités de l'oxyde de C déplacé sont différentes pour les différents carbonates. D'après le dernier la silice peut substituer plus d'oxyde de C du carbonate de

Na que du carbonate de K. et encore plus du carbonate de Li, à savoir : 1 mol. de silice peut substituer au rouge blanc 0,97 mol. du carbonate de K et 1,42 mol. du carbonate de Na. D'après Bloxam (1859) 1 mol. de silice substitue à la même température 0,926 mol. de l'oxyde de C du carbonate de K et 1.35 mol. du carbonate de Na, mais l'on obtient beaucoup plus facilement des résultats plus stables et moins variables pour le carbonate de K. —

D'après Scheerer (), qui a étudié la réaction entre la silice et le carbonate de K, ces composants tendent à la formation de combinaisons définies, combinaisons qui varient avec la température et surtout la concentration des composants mis en présence. La quantité de l'oxyde de C dégagé croît avec la température et le temps et diminue, quand augmente la teneur en silice des mélanges.

Freyberg (1865) a indiqué la formation des ortho, pyro et sesquisilicates de Na. Hliortdahl (1865), qui a étudié la réaction entre la zircone et le carbonate de Na, a indiqué que l'on obtient facilement le métazirconate de Na, mais le pyrozirconate ne s'obtient que par une très haute température et une action prolongée de la zircone.

Mallard (1873), qui a étudié la réaction de la silice, de l'alumine, des oxydes de Fe et de B sur le carbonate de Na, a démontré que la substitution de l'oxyde de C par la silice peut être représentée par une loi hyperbolique, qui est la même pour l'éthérification d'un alcool par un acide; l'anhydride carbonique et l'eau jouent le même rôle. Il a établi que la quantité de l'oxyde de C dégagé tend à chaque température vers une valeur limite, quand on prolonge la durée de chauffage, et que cette limite varie d'une manière continue avec la température. Elle se rapproche, sans l'atteindre, de la concentration qui correspondrait à la formation de pyroborate, et semble déterminée par l'équilibre, qui s'établit entre le pyro et le métaborate de Na. (Ce seraient les mêmes sels qui se produisent dans l'eau). D'après l'auteur l'action de l'oxyde de Ti est analogue à celle que l'on a constatée pour la silice et que Hliortdahl a constatée pour la zircone. Par contre l'alumine et les oxydes de Fe et de B montrent des phénomènes différents. Les deux premiers oxydes donnent seulement des combinaisons équimoléculaires.

Smith (1903) a étudié la réaction entre l'oxyde de Ti et le carbonate de Na. Il a conclu à l'équilibre suivant :

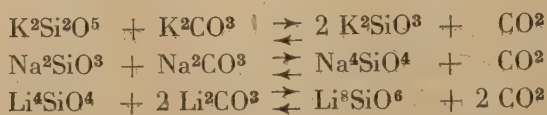


Wittorf (1904) a essayé de démontrer l'existence de l'équilibre entre les carbonates alcalins et la silice. D'après Wallace (1909) on n'a pas réussi à faire cristalliser le métasilicate de K, qui se solidifie toujours comme un verre pur, tandis que le métasilicate de Li montre une grande capacité de cristallisation.

Niggli (1913) a étudié l'équilibre existant entre les carbonates de K, de Na ou de Li et les oxydes de Si ou de Ti. Il a vérifié, que ces oxydes acides ne peuvent jamais chasser complètement l'oxyde de C. Des traces de ce corps sont énergiquement retenues et se dissolvent. En outre, quand, après fusion, on refroidit le mélange, il y a absorption de l'oxyde de C. L'auteur considère le facteur temps comme jouant un grand rôle dans ce phénomène. Il a construit deux réseaux de courbes isothermes de dégagement de l'oxyde de C. Les premières courbes représentent la perte en oxyde de C % molécul. du mélange en fonction de la teneur % molécul. de ce mélange en silice ou oxyde de Ti. Les deuxièmes représentent en fonction de la teneur % molécul. en silice ou oxyde de Ti la perte en oxyde de C par % d'équivalence de la teneur en silice ou oxyde de Ti. Le premier réseau d'isothermes permet de voir pour quelle concentration et à quelle température tout l'oxyde de C est chassé. Le deuxième réseau montre : 1° que plus la température s'élève, plus il part de l'oxyde de C. et que la silice est plus active que l'oxyde de Ti; 2° qu'à température égale la quantité de l'oxyde de C expulsée par une molécule de silice ou d'oxyde de Ti est d'autant plus grande qu'est plus faible la teneur du mélange en silice ou oxyde de Ti. Une molécule de silice peut expulser une demi à une molécule de l'oxyde de C du carbonate de K, une à deux molécules du carbonate de Na et deux à quatre du carbonate de Li. Les résultats de Grahmann (1913), prouvant que la miscibilité des divers composants (carbonates) est d'autant plus grande que leur poids moléculaire est plus élevé, sont d'accord avec les résultats de Niggli.

Il résulte de cela que le carbonate de K donne les combinaisons les plus pauvres en alcali et le carbonate de Li les plus riches en alcali. Le carbonate, qui à l'état liquide perd par dissociation le plus d'oxyde de C est celui pour lequel l'expulsion de l'oxyde de C par la silice ou l'oxyde de Ti est la plus considérable. On peut donc préparer par synthèse à partir des carbonates alcalins les bisilicates de K, de Na et de Li, les métasilicates de Na et de Li, et le pyrosilicate de Li. De même pour les titanates. Les combinaisons plus riches en alcalin ne

peuvent plus être préparées ainsi. Niggli dit que l'on peut atteindre à l'état solide, des deux côtés, les équilibres suivants :



Les mêmes équilibres s'ensuivent pour les combinaisons analogues de l'oxyde de Ti. L'accroissement de la température favorise la formation de la combinaison la plus pauvre en acide, l'abaissement de la température favorise la combinaison la plus riche. L'équilibre du métasilicate de Na a été déjà annoncé par Mallard (1873), tandis que Smith (1903) a indiqué un équilibre, où le métatitanate de Na apparaît comme la combinaison la plus riche en alcali, qui peut se former.

Quand on emploie plus d'acide qu'il n'est nécessaire pour faire un certain composé, le surplus d'acide, d'après Wallace (1909), se dissout dans le composé formé. D'après Niggli (1913) il se forme à côté de la combinaison désirée la combinaison plus riche en acide. Morrey (1914) dit qu'à côté de la combinaison voulue c'est la combinaison la plus riche en acide qui se forme. Un défaut d'acide pour la formation du composé le plus pauvre en acide provoque d'après Niggli (1913) à côté du composé voulu un excès du carbonate inattaqué. Niggli (1916) affirme même qu'il peut se former toute une série des silicates et titanates en équilibre les uns avec les autres et en équilibre avec le carbonate et l'oxyde de C. Chaque équilibre : oxyde alcalin : oxyde de Si ou de Ti, exige un équilibre déterminé : oxyde alcalin : carbonate alcalin, et les variations de température et de concentration font varier ces deux équilibres d'une manière continue.

D'après M. Le Chatelier (1914, p. 399) les métaux alcalins : K, Na et Li, donnent tous un silicate monobasique (métasilicate), mais on ne connaît pas le silicate bibasique (pyrosilicate), dont l'existence cependant, par simple raison d'analogie, est à peu près certaine. Lorsque l'on fond du carbonate de Na (p. 401) avec plusieurs molécules de silice, l'on obtient au refroidissement des matières vitreuses, que l'on n'a pas réussi jusqu'ici à faire cristalliser, soit qu'il n'existe pas de silicates plus riches en silice que le métasilicate, soit que leur point de cristallisation corresponde à une température trop basse pour permettre facilement la transformation du silicate vitreux. En élevant la proportion de silice au-delà de 5 molécules pour 1 de soude, on peut

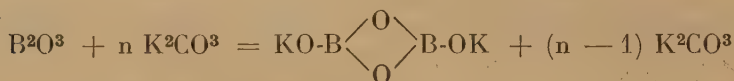
obtenir une cristallisation de la masse par recuit, mais ce sont alors des cristaux de silice pure qui se forment. L'action de la silice sur les carbonates alcalins (p. 406) doit croître avec la température, comme toutes les réactions endothermiques. D'autre part, la loi de l'action de masse exige que la quantité de carbonate de soude décomposée croisse avec la masse de ce corps.

Dans le cas de l'oxyde de B les lois du déplacement de l'oxyde de C n'ont jamais été jusqu'ici étudiées si attentivement. Rose (1823) a le premier étudié cette réaction. D'après lui (1824) à l'incandescence une molécule de l'oxyde de B peut chasser 1,03 mol. oxyde de C du carbonate de K et 1,87 ou (1872) 1,25 mol. oxyde de C du carbonate de Na. Arfvedson () a constaté qu'une molécule de l'oxyde de B peut expulser 1,070 à 1,083 mol. oxyde de C du carbonate de K, et une molécule de biborate de Na peut chasser deux molécules oxyde de C du carbonate de Na. Yorke (1857) a indiqué que l'oxyde de B, utilisé comme biborate de Na, donne pour la substitution de l'oxyde de C des carbonates alcalins en général les mêmes résultats que la silice, mais que les valeurs obtenues ne concordent pas bien entre elles. Bloxam (1859) a comparé l'action de l'oxyde de B avec celle de la silice sur le carbonate de K et de Na. D'après lui une molécule de l'oxyde de B au rouge sombre peut déplacer une molécule oxyde de C de 1,2-3,1 mol. de carbonate de Na et moins d'une molécule oxyde de C d'un grand excès de carbonate de K. Au rouge blanc une molécule oxyde de B déplace 1,5-2,3 mol. oxyde de C de 1,5-5,6 mol. de carbonate de Na, et 1,08-1,26 mol. oxyde de C de 1,23-3,64 mol. de carbonate de K. Mallard (1872), qui a cru d'abord à la formation de l'orthoborate de Na, a vérifié plus tard (1873), qu'il ne peut se former que le pyroborate de Na. Si l'on obtient par voie humide des borates de composition plus complexe (Benedikt), cela tient à ce que l'eau joue par rapport à l'oxyde de B le rôle d'une base énergique, pouvant déplacer même les alcalis. Jones (1898) au contraire déclare que l'oxyde de C en excès est capable de déplacer peu à peu tout l'oxyde de B des borates.

Les travaux de Burgess et Holm (1903) montrent que les carbonates alcalins se dissolvent facilement dans l'oxyde de B liquide en toutes proportions jusqu'à saturation, et donnent des verres transparents, sauf si la teneur en alcali est trop forte. Il y a alors cristallisation et la masse refroidie est opaque. Guertler (1904), au début de ses recherches sur la limite de la miscibilité de l'oxyde de B avec les

divers borates fondus, signale que tous les mélanges : oxyde de B/oxyde alcalin, donnent des liquides transparents et homogènes. se solidifiant comme des verres s'il y a beaucoup d'oxyde de B, se solidifiant en masse cristalline s'il y a beaucoup d'oxyde alcalin. Entre ces cas limites il y a une zone, où on peut obtenir par refroidissement les deux modes de solidification simultanément, formant ainsi des conglomérats entre la masse cristallisée et la masse vitreuse.

Il faut encore citer ici que Walden (1887) a conclu de ses mesures sur la conductibilité des divers sels en solution aqueuse à l'existence des formules doubles pour les métaborates et les métaarséniates. Cette conclusion a été contestée par Mueller (1896) qui a étudié les mélanges cryoscopiques des divers oxydes et aussi de l'oxyde de B et l'oxyde de As avec les oxydes alcalins. Mais d'après Zulkowski (1910) l'oxyde de B se comporte pendant la fusion en présence des carbonates alcalins comme la silice, il donne lieu à la formation des métaborates suivant la formule :



Remarque : Au cours de cet exposé les métaborates ne seront jamais représentés par leurs formules élémentaires, mais par les formules moléculaires, que des recherches récentes font admettre comme les plus probables.

Les recherches pour vérifier l'existence des borates acides de K et de Na sont surtout très rares. M. Le Chatelier (1891) a affirmé que des borates acides, renfermant plus d'un équivalent d'acide pour 1 équivalent de base, n'existaient pas et que les borates anhydres, auxquels des formules semblables ont été attribués, seraient des mélanges des borates basiques ou neutres avec l'oxyde de B. Mais plus tard M. Le Chatelier (1899) a indiqué l'existence des tétraborates de K et de Na par analogie avec la combinaison correspondante du Li, qu'il avait découverte. Schiff () a indiqué l'existence du triborate de K. Enfin Ponomarev (1914) a étudié le système : biborate de Na/oxyde de B, par une méthode spéciale pour s'assurer s'il existait ou non un borate plus riche en oxyde de B que le biborate. Il a prouvé l'existence du triborate et du tétraborate de Na.

II

CARACTÈRES DES SUBSTANCES ÉTUDIÉES

Certaines propriétés des substances qui font l'objet de ces recherches méritent d'être signalées en raison des difficultés qu'elles entraînent et qui étaient à surmonter.

1° L'oxyde de B qui est mis en réaction avec les carbonates de K et de Na, remplaçant les oxydes de ces métaux, est une substance extrêmement hygroscopique, qui surtout à l'état pulvérisé absorbe très rapidement de grandes quantités d'eau, quand on l'abandonne à l'air libre. Même à la température de ramollissement l'oxyde de B contient encore de l'eau (Robiquet, 1821) et il est vraisemblable qu'il absorbe lors du refroidissement l'eau dégagée lors de l'échauffement.

On ne peut donc faire les pesées initiales sans connaître la teneur en eau et on est obligé de la déterminer auparavant pour pouvoir en tenir compte.

2° Lorsqu'on chauffe l'oxyde de B, l'eau en s'évaporant forme à l'intérieur de la masse des bulles, qui sont retenues opiniâtrement par la masse. Par conséquent la masse gonfle et menace de déborder du creuset. Les bulles ne sont pas encore toutes dégagées, quand l'oxyde de B est complètement liquide.

La fusion de l'oxyde de B nécessite donc des précautions spéciales.

3° L'oxyde de B est très volatil à haute température. Cette volatilisation est accrue par la vapeur d'eau, qui agit par entraînement et par augmentation de la surface d'évaporation lors du boursoufflement.

Déjà la mesure de la température avec un couple thermoélectrique demande des creusets, c'est-à-dire des quantités de substance aussi petites que possible, surtout quand il s'agit de substances de grande chaleur spécifique et de faible conductibilité calorifique (White, 1909; Le Chatelier, 1914, p. 542). Cette nécessité s'impose ici encore plus par le fait, que la surface d'évaporation croît avec le volume du creuset.

4° Les réactions de dissolution de l'oxyde de B dans autres constituants se produisent depuis une certaine concentration avec une vitesse extrêmement faible. C'est un fait bien connu aussi pour la silice. D'après M. Le Chatelier (1914, p. 375) une des difficultés les

plus graves de l'étude des silicates est l'impossibilité habituelle de les faire entrer en réaction. Les réactions par addition, par substitution ou double décomposition, qui constituent toute la chimie des sels doubles, sont extrêmement rares.

Donc il n'est pas préférable, de laisser réagir à la fois de grandes quantités de l'oxyde de B, car on voudrait seulement augmenter la durée d'évaporation.

5° La fusion de l'oxyde de B pulvérisé avec les autres constituants en poudre d'un mélange donné produit souvent un résidu solide ou muqueux, très résistant à la fusion. La dissolution complète de ce résidu exige un chauffage assez long même à une température nettement supérieure à la température de fusion du produit finalement obtenu. En outre lorsque la fusion se solidifie ou qu'on fait fondre à nouveau un produit déjà fondu, puis solidifié, on constate, que le passage de l'état liquide à l'état solide et inversement se fait graduellement par un état plastique, caractérisé par divers états de consistance. Dans ce cas la fusion exige, pour se faire rapidement, une température supérieure à celle à laquelle elle serait atteinte par un chauffage prolongé. Ce phénomène est bien connu pour la silice et la plupart de ses composés. Il est nommé « hystérésis » (Day et Allen, 1900). Le retard à la fusion devient donc d'autant plus grand que la vitesse d'échauffement est plus grande.

Par conséquent il ne suffit pas de dépasser simplement la température de fusion du mélange étudié et de prétendre que toute la masse soit fondue, mais il est nécessaire de suivre attentivement la marche de la fusion. Pour discerner les consistances de l'état plastique, il faut recourir à un dispositif simple et assez exact.

6° Les changements d'état de l'oxyde de B, seule substance chimiquement homogène, qui n'est pas connue à l'état cristallin (Tammann, 1903, p. 33, 36 et 157), ne se manifestent pas par des effets thermiques nets. Les courbes de variation de la température en fonction du temps ne montrent donc pas de paliers, et si l'on obtient des points anguleux, ils sont pour la plupart peu nets et incertains, car il leur manque la constance de la température. En ce qui concerne la silice, M. Le Chatelier (1914, p. 376) exprime que dans bien des cas la masse fondue reste vitreuse au refroidissement et la méthode thermique devient alors inapplicable.

Pour déceler ces points anguleux il faut utiliser un enregistrement des courbes aussi perfectionné que possible.

Toutes ces difficultés se présentent non seulement dans le cas de l'oxyde de B, mais pour tous les borates et tous les mélanges à forte teneur en oxyde de B.

Or l'analyse thermique s'effectue en général en faisant une pesée séparée des deux composants pour chaque mélange à étudier, en plaçant le creuset avec son contenu dans le four, mettant le couvercle sur le four et introduisant la soudure du couple thermoélectrique par un trou du couvercle dans le contenu du creuset.

Pour les travaux avec l'oxyde de B cette technique ne peut guère être employée. Il est plus avantageux d'ajouter, dans le creuset où on a d'abord fondu l'un des composants, l'autre composant peu à peu, c'est-à-dire de faire dans le creuset plusieurs déterminations pour des concentrations différentes. C'est une opération conforme aux premières idées sur l'exécution d'une analyse thermique (Kremann, 1909), qui a été utilisée récemment pour l'étude de certains systèmes (fluorure de K/fluorure de Na, Huettner et Tammann, 1905). Déjà la seule réflexion que les composants pulvérisés occupent plus que le double volume de leur volume à l'état fondu, rend compréhensible la nécessité de cette opération. Il fallait donc employer des creusets de double grandeur.

La méthode primitive n'est pas conservée pour tous les cas d'une analyse thermique, parce que la plupart des composants étudiés peuvent être pesés assez exactement et les fours utilisés, où le couple doit avant chaque addition au contenu du creuset être retiré du four, et après l'addition introduit de nouveau dans sa position antérieure, ne présente aucun avantage particulier vis-à-vis d'une pesée des composants chaque fois renouvelée.

La nécessité s'est donc montrée d'installer un dispositif de chauffage, qui assure l'indépendance complète du couvercle du four du couple thermo-électrique, c'est-à-dire qui permette d'enlever et de remettre le couvercle du four, sans que le couple, retenu dans le contenu du creuset, soit déplacé. Nacken (1907) a obtenu ce résultat en introduisant le couple par un trou latéral dans la paroi du four. Ici il faut que l'addition d'un composant dans le creuset soit facile, ne nécessite pas des opérations multiples, mais que le maniement du couple ne soit aucunement gêné.

Les caractères des substances étudiées ont donc nécessité la réalisation d'un appareillage spécial, qui va être décrit rapidement.

III

LES APPAREILS

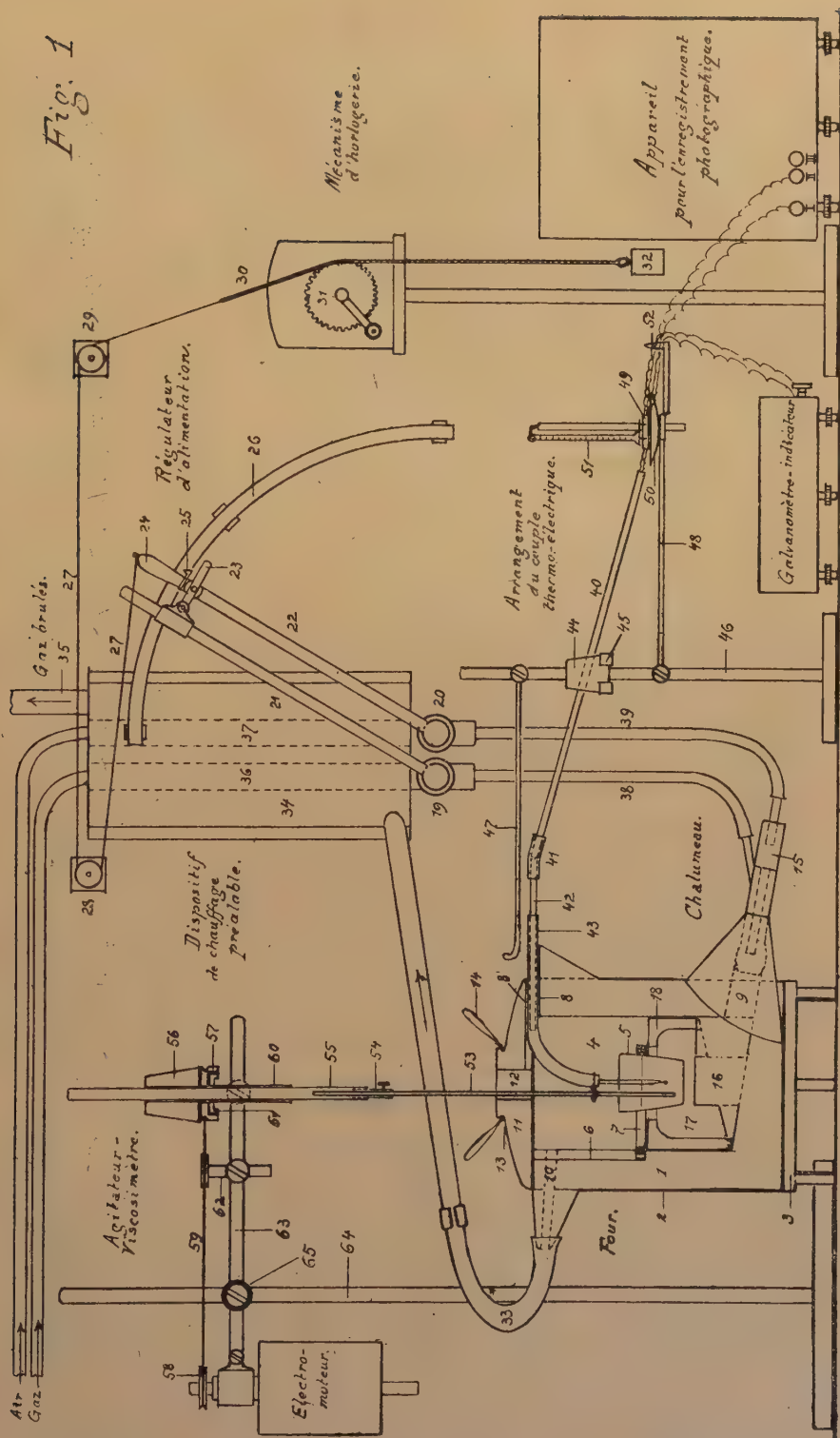
La figure 1 montre l'ensemble de l'appareillage utilisé. Les chiffres employés dans la description des appareils se rapportent donc à cette figure.

1^o LE FOUR ET SES ACCESSOIRES.

Le four est un four à creuset, chauffé au moyen d'un chalumeau, qui est alimenté à l'aide d'un régulateur et de ses robinets par un mélange de gaz d'éclairage et d'air comprimé. Il comporte un dispositif de chauffage préalable du gaz et de l'air par les gaz brûlés. Il permet d'atteindre la température de 1600° et de se maintenir aussi longtemps qu'on le désire à n'importe quelle température inférieure.

Le four est constitué essentiellement d'un bloc cylindrique 1 de corindite (mélange de corunde et de magnétite) de 180 millimètres de diamètre et 220 millimètres de haut, entouré d'une chemise 2 en tôle de fer, et placé sur le trépied 3 en fer. Dans la partie supérieure de ce bloc se trouve une excavation concentrique cylindrique 4 de 70 millimètres de diamètre et 120 millimètres de profondeur, destinée à recevoir le creuset 5. Trois rainures verticales 6 dans la paroi interne permettent d'introduire le triangle 7, qui supporte le creuset. A la surface supérieure du four se trouve une rainure semi-circulaire 8. Dans la paroi du four sont encore ménagées deux ouvertures 9 et 10, diamétralement opposées et situées l'une à la partie inférieure du four et l'autre à la partie supérieure. Par la première le gaz combustible arrive du chalumeau, les gaz brûlés sortent par la seconde. Le four est fermé par un couvercle 11 de la forme habituelle, percé en son centre d'un trou vertical 12 de 20 millimètres de diamètre, permettant l'observation et l'agitation mécanique du contenu du creuset. Cette

Fig. 1



ouverture peut elle-même être fermée par un petit couvercle. Le couvercle du four possède à son extrémité supérieure la rigole 13, servant à fixer deux anneaux porteurs 14 en fil de fer. A sa surface inférieure il possède une rainure semi-circulaire 8', correspondant à la rainure 8. Enfin il est muni sur le bord d'une entaille verticale, qui correspond à une entaille verticale de la paroi interne du four et qui permet le passage d'un agitateur à main. Cette entaille peut être fermée par une petite plaque en matière isolante.

Pour les températures les plus élevées, utilisées seulement pendant l'étalonnage du couple thermo-électrique, ce couvercle n'était pas suffisant et était remplacé par un couvercle plus épais, constitué de deux cylindres concentriques, chacun de 40 millimètres de hauteur et ayant pour diamètre : le plus grand le diamètre extérieur du four, le plus petit un diamètre tel qu'il entre juste dans l'excavation du four. Le dernier cylindre possède une rainure, laissant passer le couple thermo-électrique.

Le chalumeau utilisé est un chalumeau à gaz ordinaire, mais sur la conduite d'arrivée de l'air comprimé est intercalée une chambre cylindrique 15, qui est étanche au gaz et dans laquelle plonge le tube d'arrivée de l'air. Le passage du courant d'air comprimé dans cette chambre y crée une certaine dépression, et cette dépression régularise et freine la vitesse du courant d'air comprimé. Ce chalumeau (Brevet a, 1926) permet d'introduire dans un espace de combustion une quantité de mélange combustible aussi grande que possible mais qui arrive dans l'espace de combustion à une vitesse inférieure à celle qui correspond à la pression de l'air comprimé.

La difficulté la plus grande, rencontrée dans la construction du four, était de diriger la flamme de manière à obtenir un chauffage uniforme du creuset. Elle a été résolue de la manière suivante : Sous le creuset, dont la position au centre du four est toujours rigoureusement la même, se trouve un socle cylindrique 16, qui ne touche pas le fond du creuset. Les gaz en combustion doivent à la sortie du chalumeau passer dans le canal 17, subsistant entre le socle et la paroi interne du four. La largeur et la profondeur de ce canal décroissent au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'orifice du chalumeau si bien qu'après un tour complet le fond du canal vient affleurer le niveau supérieur du socle. Sur la paroi interne du four est fait le revêtement 18 depuis le fond jusqu'au niveau du triangle. L'épaisseur de ce revêtement croît brusquement à sa partie supérieure de manière à rabattre la

flamme vers le creuset, dont on réalise ainsi un chauffage aussi régulier que possible.

L'arrivée de l'air et du gaz dans le chalumeau est commandée par un régulateur d'alimentation. Ce régulateur (Brevet b, 1926) consiste en deux robinets 19 et 20, commandant l'un l'arrivée du gaz, l'autre l'arrivée de l'air comprimé. A chaque robinet est fixé un levier de commande 21 et 22, et ces deux leviers sont reliés par une tige d'assemblage 23 de telle sorte, que les deux robinets sont actionnés simultanément. Le réglage des robinets est tel qu'en toute position du régulateur le mélange envoyé dans le chalumeau est le mélange optimum. La poignée du régulateur 24 est munie d'une aiguille indicatrice 25, se déplaçant le long de l'échelle 26, que l'on peut graduer en températures. L'extrémité de la poignée est reliée par une corde 27, qui passe par les poulies 28 et 29, à une chaîne 30, qui s'engrène sur la roue dentée 31, dont le mouvement est commandé par un mécanisme d'horlogerie. Ce dispositif permet l'ouverture et la fermeture graduelle de l'alimentation. Lors de la fermeture le mouvement est automatiquement débrayé par le repos du poids 32, lorsque ne subsiste plus qu'une toute petite flamme. Pour l'ouverture graduelle on relie la poignée directement par une corde avec la chaîne du mécanisme d'horlogerie. Lorsque le dernier n'est pas utilisé, la chaîne est remise sur une poulie simple, se trouvant sur le même axe que la roue dentée voisine.

Le régulateur permet d'obtenir une vitesse d'échauffement ou une vitesse de refroidissement quelconque et très régulière. La vitesse de refroidissement est aux hautes températures beaucoup plus faible que lorsqu'on arrête brusquement le chauffage, au contraire aux basses températures la petite flamme qui subsiste augmente, en agitant l'atmosphère du four, la vitesse de refroidissement aux basses températures. On obtient ainsi beaucoup plus de précision dans l'analyse thermique et on évite les retards à la solidification.

Déjà Plato (1906) a démontré l'intérêt d'une méthode où on réduit la vitesse de refroidissement par une diminution lente et successive de la chaleur. Quand on éteint momentanément la flamme du four, il est clair que la vitesse de refroidissement devient très grande, surtout dans l'intervalle de température supérieur. Or dans cet intervalle tombe justement la température la plus importante à déterminer, celle de fusion ou solidification. Pour éviter les surfusions et obtenir des

paliers d'arrêt aussi nets que possible, on doit diminuer la vitesse de refroidissement, ce que permet le régulateur.

Pour utiliser la chaleur des gaz brûlés, ceux-ci à leur sortie du four passent par le tuyau de cheminée 33 dans une chambre étanche calorifugée 34, d'où ils sortent par la cheminée 35. Le tuyau n'est pas en contact direct avec le four. La chambre est traversée par les tubes d'arrivée 36 et 37 (d'un gros diamètre) du gaz et de l'air.

Ce dispositif de réchauffement porte les gaz frais à une température d'environ 300°. Les tubes réchauffeurs sont donc reliés avec les tubes d'arrivée du chalumeau par les tubes 38 et 39 en plomb.

Un perfectionnement de cet appareillage a été réalisé, en rendant le dispositif de réchauffement comme le chalumeau et son régulateur solidaires du four. Cet appareil complet (Brevet c, 1926, Patents, 1927) n'a pas été utilisé dans les recherches rapportées ici.

Les creusets utilisés sont des creusets en platine. Les triangles de support sont en corindite, car les triangles en platine et en silice n'offrent plus aucune rigidité près de 1000°. Le creuset se déplace, ce qui nuit à la vitesse d'échauffement et à sa régularité. Ainsi il déplace la position du couple thermo-électrique et pourrait en même temps provoquer la rupture. Les triangles en corindite sont très résistants aux variations de température et un lavage dans l'eau bouillante permet de les débarrasser des borates qui ont pu les souiller au cours des opérations. Leur seul défaut est une certaine fragilité.

2° ARRANGEMENT DU COUPLE THERMO-ÉLECTRIQUE.

La mesure des températures se fait au moyen d'un couple thermo-électrique. Pour pouvoir enlever le couvercle du four et faire des additions au contenu du creuset, sans être contraint de retirer d'abord le couple thermo-électrique du four, celui-ci doit être rendu indépendant du couvercle du four. D'autre part on ne doit pas gêner le maniement du couple. On arrive à ce but par les rainures 8 et 8', qui donnent un trou, par lequel passe le couple protégé.

Les essais préliminaires ainsi que de nombreux travaux antérieurs ont montré qu'il n'était pas préférable d'utiliser un couple entièrement protégé par un étui, et que la soudure doit plonger nue dans le contenu du creuset, si les substances à étudier le permettent. Par conséquent le couple est disposé comme suit.

Les fils du couple sont isolés l'un de l'autre par l'enroulement d'une

ficelle d'amiante autour de l'un d'eux. Le couple est placé dans le tube droit 40 en verre et le tube droit 42 en silice, tous les deux reliés par le caoutchouc 41. Le tube de verre est supporté par le bouchon à caoutchouc ou liège 44, fixé à l'aide du clameau 45 sur le support 46. Le support est encore muni de deux branches porteuses 47 et 48, dressées nécessairement vers le devant.

L'extrémité du tube droit en silice est introduite dans le tube 43 en silice, coudé à son extrémité libre et encastré avec sa partie droite dans la rigole, aménagée à cet effet sur la partie supérieure du four. La partie coudée est située au-dessus du creuset de manière qu'au centre de son contenu plonge la soudure du couple. L'extrémité de la partie coudée est fermée par une patte (griffe) rabattue, laissant seulement glisser les fils du couple, qui sont séparés l'un de l'autre par cette patte. Dans les essais aux températures les plus élevées cette partie coudée ne pouvait être employée, car la silice se serait ramollie.

Les connexions 49 des extrémités du couple avec les fils de liaison au galvanomètre sont fixées sur une petite plaque 50 en argile, où se trouve un thermomètre 51, donnant la température de cette soudure froide. Le crochet 52 permet de fixer les fils de liaison de manière qu'aucune traction ne soit exercée sur les connexions avec les fils du couple.

Une simple translation latérale du support permet de faire glisser le couple avec son tube de protection droit en silice à l'intérieur de la partie horizontale du tube coudé et par suite de déplacer verticalement la soudure du couple dans le creuset. Ce dispositif servait à l'occasion d'agitateur, en faisant osciller ou vibrer la soudure du couple à l'aide de la partie du tube coudé en dehors du four, qui peut être remuée autour de son axe ou soumise à des secousses par frappement.

3^o AGITATEUR-VISCOSIMÈTRE.

Un dispositif d'agitation est utilisé non seulement pour accélérer la dissolution des parties non encore liquéfiées et pour éviter le retard à la solidification, mais surtout pour pouvoir suivre les variations de la viscosité de l'état plastique des composants et mélanges vitreux en fonction de la température. Ici aussi s'impose la nécessité, de rendre l'agitateur indépendant du couvercle du four, comme cela est obtenu pour le couple thermo-électrique.

Un agitateur à main a d'abord été employé, constitué par un tube

de platine de 2 mm. 5 de diamètre extérieur et 220 millimètres de long, fermé à son extrémité inférieure et muni à l'autre bout d'une poignée en fil de nickel, qui est introduit dans l'espace intérieur du tube. Cet agitateur est introduit à l'intérieur du four par l'entaille latérale du couvercle. Le couvercle du four peut être enlevé et remis sans être dérangé par la tige d'agitation, retenue par la masse solidifiée dans le creuset. Mais s'il est possible de déterminer ainsi le ramollissement ou la solidification complète de la masse, on ne peut suivre de façon précise les variations de la viscosité dans l'état plastique. La position de l'agitateur dans la masse n'est pas assez constante, circonstance très importante, quand on considère la faible conductibilité calorifique des verres à étudier.

D'après l'aperçu historique il est visible qu'il n'existe jusqu'ici aucune méthode sûre, qui permette d'étudier la viscosité de l'état plastique d'un corps quelconque, en général, et des verres en particulier. Dans le but de chercher une solution d'abord qualitative pour cette tâche importante, on a construit un agitateur, commandé par un petit moteur électrique universel 110 volts, dont la vitesse est réglée à l'aide d'un rhéostat à lampes. Il fallait que lors de la solidification du contenu du creuset, l'agitateur put s'arrêter automatiquement dans sa rotation même pendant la marche du moteur, sans transmettre la force totale du moteur à la masse dans le creuset. Un dispositif simple a permis cela.

La tige de l'agitateur 53, qui est le tube même, utilisé comme agitateur à main, mais renforcé par une lame en fil de nickel, est fixée à l'aide de la borne 54 à l'extrémité d'un tube de quartz 55, dont l'autre bout est enfoncé dans un bouchon de caoutchouc 56. Ce bouchon repose sur une poulie mobile 57, commandée par la poulie 58 du moteur au moyen de la courroie 59. En réalité, une rondelle métallique est intercalée entre le bouchon et la poulie mobile. La poulie mobile peut être tournée autour d'une poulie immobile 61, fixée au haut bout d'un tube métallique extérieur 60. Moteur, tube métallique avec les poulies immobile et mobile, puis un tube métallique avec la poulie de renvoi 62, sont fixés sur la tige à clameau 63. Celle-ci est fixée sur le support 64 à l'aide de noyau 65 et peut être déplacée verticalement avec toutes ses parties.

Par frottement, lorsque la masse dans le creuset n'offre pas une trop grande résistance, la poulie mobile entraîne dans son mouvement de rotation le bouchon, le tube de silice et la tige d'agitation. Quand

la masse se solidifie, la vitesse de rotation de l'agitateur devient toujours plus faible jusqu'à ce que le bouchon reste enfin immobile et que la poulie de l'agitateur, en tournant, ne provoque plus que de légers chocs, qui peuvent favoriser la cristallisation d'une masse vitreuse (Day et Allen, 1900). D'autre part, pour la détermination du ramollissement le moteur peut être mis en marche, quand la masse est encore solide. Aussi l'agitateur peut être actionné par la main même pendant la marche du moteur, en s'appuyant sur le bouchon de caoutchouc.

L'agitateur pénètre dans le four par l'ouverture centrale du couvercle, qui sert en outre aux observations. Pour assurer la position latérale de l'agitateur vis-à-vis de la soudure du couple, l'extrémité de son tube protecteur coudé est muni d'un anneau en fil de platine par lequel passe la tige d'agitation.

Pour faire une addition au contenu du creuset on desserre la vis de la borne du tube en silice, on lève le dernier avec son bouchon et enlève le couvercle par l'espace devenant libre entre les extrémités de la tige d'agitation et sa borne. Après l'addition et la remise du couvercle on resserre à nouveau les pièces-ensemble.

L'agitateur-viscosimètre appartient à la méthode de rotation pour la mesure de viscosité. Son emploi dans une forme usuelle était bien déjà proposé, mais non encore réalisé. On a imaginé de mesurer à une certaine température, comme dans toute méthode de rotation, ou bien la force nécessaire pour provoquer la rotation avec une certaine vitesse ou bien la vitesse obtenue par une force constante et connue. Mais si la force est transmise directement à l'agitateur, son emploi pour la mesure de viscosité dans l'état plastique est considérablement limité, quand on veut éviter des précautions particulières pour assurer l'immobilité du creuset. Donc ici la force est appliquée indirectement et le viscosimètre peut être utilisé dans des conditions ordinaires pour tout intervalle plastique jusqu'à la solidification complète. On peut mesurer certaines valeurs de viscosité de l'intervalle plastique pendant une marche de four et en même temps avec l'enregistrement des effets thermiques.

L'intensité de frottement entre l'agitateur et sa poulie est une fonction du poids de l'agitateur. La vitesse de rotation de l'agitateur dépend d'une part de la vitesse de rotation du moteur, des grandeurs des poulies du moteur et de l'agitateur, et de l'intensité de frottement entre la poulie de l'agitateur et sa poulie glissière, d'autre part de

l'intensité de frottement de l'agitateur dans la masse. Quand le dernier devient plus grand que le frottement entre l'agitateur et sa poulie, l'agitateur s'arrête. On peut donc admettre que la vitesse de rotation de l'agitateur est inversement proportionnelle à la viscosité de la masse. Quand cette vitesse atteint une valeur telle qu'elle peut être examinée, on peut la mesurer à l'aide d'un chronomètre par le temps d'une rotation complète ou d'une certaine rotation angulaire.

Quand on étudie l'état plastique des borates vitreux, on peut en général distinguer à l'œil nu et d'après d'autres propriétés, qui vont être décrites plus tard, entre les états liquide à goutte et solide-amorphe trois consistances caractéristiques. Ces consistances se présentent d'après la vitesse moyenne de rotation de l'agitateur dans chaque d'elles comme suit :

- 1^o Rotation rapide : État liquide (à gouttes);
- 2^o — — : Consistance mucilagineuse ou muqueuse;
- 3^o — lente : — sirupeuse ou épaisse;
- 4^o — très — : — résineuse ou tenace;
- 5^o — nulle : État solide-amorphe.

D'après l'observation de la marche de l'agitateur et l'appréciation de la vitesse de rotation il est clair que la viscosité dans chacune de ces consistances varie d'une manière continue. Mais il n'est pas évident, si la même variation graduelle reste conservée aussi entre les consistances consécutives, ou si ces consistances sont séparées entre elles par certaines discontinuités dans la viscosité. En effet, il semble que la vitesse de rotation de l'agitateur change assez subitement dans un intervalle de température étroit entre deux consistances consécutives. On a donc admis l'existence d'une température limite de consistances 1 entre les états muqueux et épais et d'une température limite de consistances 2 entre les états épais et tenace. La température limite 1 est justifiée par le fait que l'état muqueux n'est pas un état homogène, mais un mélange du liquide avec du mucilage, qui atteint à cette température son homogénéité en devenant une masse épaisse. La température limite 2 est marquée par l'apparition des propriétés collantes, qui sont très caractéristiques de l'état tenace.

A l'aide de l'agitateur on était à même de déterminer les températures limites de consistances 1 et 2 par les valeurs de la vitesse de rotation de l'agitateur, qui sont atteintes à ces limites, et aussi la température de solidification. Mais on ne pouvait déterminer avec lui

la température de fusion, c'est-à-dire la température de la disparition complète du mucilage, la viscosité étant ici trop petite et leur changement trop faible pour être mesurés avec l'agitateur..

Les mesures ont eu seulement pour but l'obtention des valeurs qualitatives. Le nombre de tours du moteur a été réglé de sorte que l'agitateur effectuait un tour dans une seconde à la température limite de consistances 1. Dans ce cas le mouvement de l'agitateur à la température limite de consistances 2 était réduit à un tour dans trois secondes. (Dans la masse muqueuse-liquide il était de trois tours et plus dans une seconde). On a ainsi déterminé les températures pour lesquelles une certaine viscosité est atteinte, c'est-à-dire les températures limites de consistances, inclus la température de solidification, et on a établi pour les systèmes des courbes, qui en général peuvent être considérées comme des courbes isoviscosimétriques.

Mais l'agitateur-viscosimètre peut aussi bien être utilisé pour des mesures quantitatives. Pour ce but il serait préférable d'ajuster au bouchon de l'agitateur une poulie coaxiale fixe, qui commande une grande poulie légère au moyen d'une courroie. Sur cette poulie pourraient être faites les mesures. Un enregistrement serait même possible. L'intensité de frottement entre l'agitateur et sa poulie pourrait être réglée par l'application de poids nécessaires, posés sur le bouchon en caoutchouc ou une autre pièce, qui le remplace. Par l'étalonnage de l'agitateur-viscosimètre avec deux ou plusieurs liquides d'une consistance convenable, dont la viscosité est bien connue, et par intra et extrapolation des résultats obtenus on pourrait mesurer les valeurs absolues de la viscosité de l'état plastique même aux températures très élevées.

Les petites dimensions de l'agitateur à l'égard de la masse contenue dans le creuset assurent une certaine indépendance de sa position latérale dans la masse. Même pour une immersion différente de la tige d'agitation aucune influence n'était constatée. De plus l'immersion de l'agitateur peut facilement être réglée à une profondeur toujours constante. Le fait que la soudure du couple thermo-électrique se trouve dans la masse est très importante pour des mesures exactes de la viscosité en fonction de la température. Du fait que la soudure du couple est déplacée du centre de la masse, l'agitateur peut être introduit dans une position centrale. L'installation du couple dans l'intérieur de l'agitateur (Nacken, 1911) ne promet aucun avantage, quand on considère que les dimensions de l'agitateur devaient être

considérablement augmentées. Etant donné que le creuset est chauffé tout à fait régulièrement, la meilleure solution serait d'introduire les bouts de l'agitateur et du couple dans la masse dans une position symétrique. Pour éviter le frottement latéral du tube de l'agitateur en silice dans son tube conducteur on peut installer des coussinets à billes.

Il y a deux inconvénients importants, qui nuisent à l'exactitude des mesures de viscosité dans l'intervalle inférieur de l'état plastique : 1^o la masse s'entortille autour de la tige d'agitation et monte sur lui; 2^o la masse, qui se ratatine pendant la solidification, exerce une traction sur la tige d'agitation, augmentant ainsi le frottement entre le bouchon et sa poulie. On a obvié à ces inconvénients en tenant le diamètre de la tige d'agitation très petit et en utilisant le bouchon en caoutchouc, qui peut céder à la traction exercée par la masse.

4^o APPAREILS DE MESURES.

a) *Mesure de la température.*

Le couple thermoélectrique utilisé était un couple de Le Chatelier (platine/platine rhodié) de 80 centimètres de long et 0 mm. 4 de diamètre des fils. Il est relié à un galvanomètre à cadre, apériodique, du système Desprez-d'Arsonval d'environ 250 ohms de résistance, construit par la maison Carpentier à Paris. Les déviations du cadre sont indiquées par les déplacements d'une aiguille le long d'une échelle double, graduée en millivolts et en degrés, conformément à l'échelle de Sosman (1910). Le cadran avec l'échelle est déplaçable pour pouvoir être ajusté à la température de la soudure froide du couple. L'approximation de cette échelle est d'environ $\pm 5^{\circ}$.

Le couple peut aussi être relié à un galvanomètre enregistreur à spot lumineux à deux résistances d'environ 500 ohms pour les bornes I et II et d'environ 750 ohms pour les bornes I et III, appartenant à l'appareil de Le Chatelier-Broniewski (1912), construit par la maison Pellin à Paris. L'échelle de ce galvanomètre doit être établie pour la résistance utilisée sur la plaque de l'appareil. Son approximation peut être considérée la moitié de celle de l'échelle de galvanomètre précédemment décrit, c'est-à-dire d'environ $\pm 2,5^{\circ}$.

b) *Enregistrement des courbes.*

Pendant ces travaux seul l'enregistrement de courbes sur la variation de la température en fonction du temps a été effectué.

Le galvanomètre à aiguille, c'est-à-dire le galvanomètre indicateur permet la construction des courbes graphiques. On note à l'aide d'un chronomètre (compte seconde), qui était posé sur le verre du galvanomètre tout près de son échelle de température, toutes les dix secondes les températures indiquées. Celles-ci sont transportées sur le papier millimétrique, dont 1 millimètre ordonnée représente 2° et 1 millimètre abscisse 10 secondes.

Les courbes graphiques permettent bien d'établir la température de fusion ou de solidification, quand elle est accompagnée d'un effet thermique net. Mais des discontinuités plus faibles, comme elles sont ordinairement propres aux températures de transformation, ne se reproduisent pas. Or c'est la tâche de l'analyse thermique de déterminer non seulement la température de fusion ou de solidification, mais toutes les températures caractéristiques d'une substance. Pour cette raison on est passé bientôt à l'enregistrement des courbes autographiques.

L'appareil de Le Chatelier-Broniewski permet l'enregistrement des courbes photographiques. Il a un champ de vue fixe, qui consiste en une plaque dépolie avec un réseau symétrique de lignes perpendiculaires dans l'intervalle de 1 centimètre. Le cadre avec la plaque dépolie est remplaçable par un châssis, contenant la plaque sensible. Le deuxième galvanomètre de l'appareil, servant pour l'enregistrement des courbes différentielles, est remplacé par un mécanisme d'horlogerie à trois vitesses de rotation. Comme source lumineuse on pouvait finalement utiliser une lampe de Nerst, qui après des longs essais vains avec d'autres lampes s'est montrée la plus favorable.

La plaque se trouve dans l'appareil avec ses arêtes longues dans une position horizontale, avec ses arêtes courtes dans une position verticale. On obtient un déplacement horizontal du spot lumineux pour les variations de la température, un déplacement vertical en fonction du temps. On a employé les bornes I et II du galvanomètre, donnant ainsi un intervalle enregistreur de température d'environ 1000°, et l'ajustage supérieur du mécanisme d'horlogerie, donnant un intervalle enregistreur de temps d'environ 25 minutes.

Comme les plaques photographiques ont une grandeur exacte de 177,5/127,5 mm. et les châssis un espace libre pour recevoir ces plaques de 180/131 mm., il s'impose d'introduire les plaques dans les châssis toujours dans une et la même position, pour pouvoir comparer les températures enregistrées à l'égard des lignes de la plaque dépolie. Aussi les châssis dévoilent seulement un champ de vue de la plaque sensible de 172/120 mm., qui est le même pour la plaque dépolie dans son cadre. Les lignes verticales de la plaque dépolie ou lignes de température sont désignées de droite à gauche (vue de l'extérieur de l'appareil) par les chiffres 0—16, les lignes horizontales, ou lignes de temps du haut en bas par les chiffres 0 — 12. Comme arêtes d'appui étaient choisies normalement les arêtes auprès de la ligne de température 16 (arête supérieure) et de la ligne de temps 12. Comme position de départ de la température (température ambiante), qui correspond à la température de la chambre, on prenait d'abord le point —0,30 et plus tard —0,50, comme position de départ du temps normalement le point 0,50.

L'ajustage du spot lumineux à son point de départ est assez délicat. L'ajustage de la température permet bien l'enregistrement consécutif de plusieurs courbes sur une plaque. Mais chaque courbe demande un ajustage renouvelé du temps, ce qui oblige à remplacer le châssis par le cadre avec la plaque dépolie avant chaque nouvel enregistrement d'une courbe. Pour éviter cette manipulation de longue durée, et comme l'ajustage du temps ne demande pas la précision de l'ajustage de la température, la petite aiguille du mécanisme d'horlogerie ainsi que son échelle, qui sont aménagées pour le gros ajustage du temps, étaient agrandies dans une autre direction de manière à permettre, malgré une marche à vide du mécanisme, un ajustage du temps complet et suffisamment exact.

Par suite de cette installation toute une série de courbes pouvait être enregistrée sur une plaque sans qu'il soit nécessaire d'employer la plaque dépolie après l'enregistrement de la première courbe. Pour pouvoir distinguer les courbes entre elles, on a utilisé : 1° points différents de départ de temps; 2° arête d'appui supérieure ou inférieure; 3° rotation des plaques de 180°.

Il était établi que l'anneau de l'ajustage au haut bout du galvanomètre peut provoquer surtout pendant un changement rapide de la température, comme il arrive à la température de retour de l'échauffement au refroidissement et surtout pour des déviations considérables,

une altération du point de départ de la température. Pour éviter cet inconvénient, l'anneau d'ajustage est fixé par une vis de serrage d'un anneau à trois vis, assujetti à la partie supérieure du galvanomètre.

Pour contrôler les variations de température lors de l'enregistrement photographique d'une courbe, on monte en série aux bornes du couple le galvanomètre à aiguille, les indications de l'appareil enregistreur ne sont pas modifiées. Par contre les déviations du deuxième galvanomètre sont bien plus faibles que lorsqu'il est monté seul aux bornes du couple. En étalonnant cette échelle réduite, on peut mesurer en même temps avec l'enregistrement de courbes les températures intéressantes et surtout déterminer les températures limites de consistances de l'état plastique.

IV

PLAN DES RECHERCHES

Les oxydes de K et de Na n'étant pas dans le commerce, il faut les remplacer par des carbonates. Mais de l'aperçu historique ressort que l'acide carbonique, étant constituant des carbonates de K et de Na, ne peut être remplacé complètement par l'acide borique de même que par l'acide silicique, que jusqu'à une certaine concentration limite. Au-delà de cette concentration la découverte ou la preuve d'une combinaison est rendue incertaine sinon impossible. Cela d'autant plus, que l'oxyde de C substitué peut se dissoudre dans la masse. Le système binaire devient alors un système ternaire.

Par conséquent j'ai essayé de fabriquer les oxydes alcalins par synthèse directe en quantités utilisables, et d'abord l'oxyde de Na. Mes essais, qui font la suite des essais de Holt et Sims (1894), de Forcrand (1898) et de Rengade (1906) ont donné des résultats positifs. Mais en dehors du fait que le produit synthétique très hygroscopique, très oxydable et facilement fusible de capacité réactionnelle excessive, ne pourrait être employé dans des conditions ordinaires, je n'étais pas à même de me procurer l'appareillage nécessaire pour la fabrication des quantités suffisantes du produit pur. Les résultats de ces essais seront rapportés brièvement comme suit :

1° Si le sodium fondu dans un vase qui sera continuellement évacué, est oxydé par action d'un courant d'oxygène très lent ou régulièrement interrompu à une température quelconque au-dessus de sa température de fusion, il se forme d'abord le monoxyde gris.

2° S'il n'y a plus de sodium métallique ou si le sodium non encore transformé est enveloppé par le monoxyde formé, ce monoxyde se transforme par action ultérieure de l'oxygène en bioxyde ou peroxyde blanc. Une température limite pour la formation de deux oxydes d'après les formules :

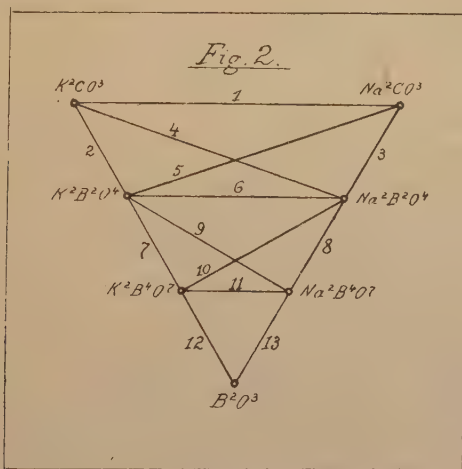


ne pouvait être constatée. Au contraire, il semble, que la réaction :



ne s'effectue qu'à une température plus élevée.

On voit que le sodium est plus facilement oxydable en monoxyde que le monoxyde en bioxyde. Veut-on donc transformer tout le sodium en monoxyde, avant que la transformation en bioxyde commence, il faut soumettre les parties de sodium non encore transformées à l'action de l'oxygène. Ceci est permis grâce à un agitateur d'une construction appropriée.



Il est bien intéressant de remarquer que pendant la synthèse directe la formation des deux oxydes mentionnés était seule observée, tandis qu'on trouve indiqués dans les différents dictionnaires de chimie huit oxydes :



Étant donné que deux combinaisons des systèmes à étudier : oxyde de K /oxyde de B et oxyde de Na /oxyde de B, c'est-à-dire les métaborates et les biborates se trouvent dans le commerce, et pour limiter l'influence de l'oxyde de C des carbonates utilisés, on a subdivisé ces systèmes en six autres :

Carbonate de K /métaborate de K, métaborate de K /biborate de K et biborate de K /oxyde de B, puis :

Carbonate de Na /métaborate de Na, métaborate de Na /biborate de Na et biborate de Na /oxyde de B.

Enfin, outre ces six systèmes binaires, je me suis proposé d'étudier l'action des trois sels de K sur chacun des trois sels de Na ou inversement. La figure 2 représente les treize systèmes étudiés.

MÉTHODE DE TRAVAIL

On procède généralement ainsi : Un poids déterminé d'un des deux composants du système à étudier est mis dans le creuset, puis on introduit successivement des quantités du deuxième composant telles que le mélange obtenu soit à 10, 20, 30, 40 et 50 % en poids. Entre chaque addition on procède à l'enregistrement d'une courbe d'analyse thermique. Partant de 10 grammes d'un des composants on obtient donc un mélange à 10 % en ajoutant 1 gr. 0984 du deuxième composant. Si on ajoute ensuite successivement 1,4016, 1,7875, 2,3810 et 3 gr. 3333 de ce deuxième composant, on obtient les mélanges à 20, 30, 40 et 50 %. On peut opérer aussi avec des mélanges, dont la concentration varie de 5 en 5 %.

Pour chaque système binaire on part de chacun des deux composants, on fait l'analyse thermique des mélanges à 0, 10, 20, 30, 40 et 50 % de l'autre composant. Les températures des discontinuités des deux courbes obtenues pour les mélanges à 50 % doivent être identiques.

Lorsque les courbes présentent des paliers, on peut utiliser la longueur de ces paliers, qui est fonction uniquement de la quantité totale de substance, si l'on emploie toujours une quantité totale rigoureusement constante. Comme cela ne se fait pas ici, il faut donc soit ramener la durée du palier à la quantité initiale de 10 grammes, en divisant le temps d'arrêt par le facteur : masse totale en g/10, c'est-à-dire par 1,00, 1,11, 1,25, 1,43, 1,67 et 2,00; soit ramener la durée du palier à la quantité finale de 20 grammes, en multipliant le temps d'arrêt par le facteur : 20/masse totale en g, c'est-à-dire par 2,00, 1,80, 1,60, 1,40, 1,20, et 1,00. Mais il faut aussi tenir compte des pertes de matière dues à l'évaporation. Supposé qu'après une série d'essais, comprenant 6 fusions (la sixième servant à ôter le couple

thermo-électrique en partant de 10 grammes d'un des composants et en ajoutant les cinq quantités indiquées plus haut, au deuxième composant, on n'obtient pas exactement 20 grammes, mais 19 gr. 96. Donc chaque fusion entraîne une perte de 0 gr. 04. La quantité de mélange traité est :

a la concentration de 10 %	$11,0004 - 0,01 = 11 \text{ gr. } 0084$
— 20 %	$12,5000 - 0,02 = 12 \text{ gr. } 4800$
— 30 %	$14,2857 - 0,03 = 14 \text{ gr. } 2557$
— 40 %	$16,6667 - 0,04 = 16 \text{ gr. } 6267$
— 50 %	$20,0000 - 0,05 = 19 \text{ gr. } 9500$

Donc les facteurs de correction de la teneur de poids doivent être corrigés, en introduisant dans les formules pour le calcul des facteurs, au lieu de la masse totale en g pesée, cette valeur diminuée par la perte d'évaporation correspondante. Mais il est plus simple de diviser la perte par évaporation totale, qui est ici de 0,5 %, par le nombre de fusions (5), puis diminuer le facteur de la quantité d'unité de 20 gr. ou augmenter le facteur de la quantité d'unité de 20 gr. de :

0,05 % pour la concentration 10	
0,10 %	— 20
0,15 %	— 30
0,20 %	— 40
0,25 %	— 50

Si un composant est un carbonate et si l'oxyde de C n'est pas complètement chassé, le maximum de perte de poids par évaporation n'a plus lieu pour la concentration finale de 50 %, mais pour une concentration intermédiaire et la correction des facteurs devient moins exacte.

Cette méthode de l'addition successive d'un des composants s'est montrée aussi précise que la méthode de pesée directe des deux composants de chaque mélange. Pour les substances très hygroscopiques, volatiles et ne se combinant que très faiblement elle est plus avantageuse et plus rapide. En outre les courbes d'une série de mélanges présentent une certaine continuité de courbure, qui sont un moyen supplémentaire de contrôle. La concordance des déterminations des deux courbes obtenues avec les mélanges à 50 % est une garantie de l'exactitude du travail. On peut d'ailleurs appliquer la méthode pour des concentrations supérieures à 50 % du composant

ajouté petit à petit, afin d'étudier plus à fond dans le système entier certains mélanges, présentant un intérêt particulier.

La méthode de travail, dont on vient d'exposer les principes, comporte cinq opérations successives.

1^o DESSICCATION DES COMPOSANTS.

L'oxyde de B comme les borates et les carbonates de K et de Na sont très hygroscopique. Pendant la pulvérisation à l'air libre de la substance fondue, l'eau se condense sur les grains. La dessiccation de l'oxyde de B et des borates est d'autant plus nécessaire que, lors de l'échauffement, le départ de l'eau absorbée en augmente beaucoup la sublimation.

La dessiccation des substances pulvérisées se fait à l'étuve dans des creusets en porcelaine, ou en platine dans le cas de l'oxyde de B, qui adhère fortement aux parois. L'oxyde de B et les borates pulvérisés frittent au début de l'échauffement, la poudre se rassemble en pelotes. Il est donc nécessaire dès le début de la dessiccation, de remuer continuellement la poudre à l'aide d'une spatule de platine ou nickel et d'écraser les pelotes formées. Les portions de la poudre, qui malgré ces précautions ont fritté cependant, doivent être broyées fin dans un mortier préalablement chauffé, mais au cours de cette opération les substances absorbent de l'eau à nouveau. Aussi cette pulvérisation ne sert à rien dans le cas de l'oxyde de B. Il faut empêcher le produit de fritter.

La dessiccation n'exige pas une température constante, on opère entre 100 et 150°. La durée de la dessiccation est beaucoup plus importante et était d'environ dix heures. On doit brasser la poudre très fréquemment au début, puis de temps à autre. Après dessiccation les substances sont maintenues à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur.

2^o PESÉE DES COMPOSANTS ET DÉTERMINATION DES PERTES PAR ÉVAPORATION.

On ne peut faire de pesée que si on connaît la teneur en eau du produit après dessiccation. La détermination de cette teneur en eau se fait dans le creuset même qui doit servir aux analyses thermiques.

Les creusets de 30 millimètres de diamètre supérieur et 35 millimètres de haut pouvaient contenir facilement 10 gr. de substance

pulvérisée ou 20 gr. de substance fondue. Dans ces creusets on pèse 10 gr. de la substance à étudier, qui est ensuite fondue dans le four, comme si on voulait prendre une courbe de refroidissement. On laisse refroidir dans le four, puis dans le dessiccateur et on pèse à nouveau. La perte de poids est principalement due à l'évaporation de l'eau que contenait le produit.

Si la fusion des biborates et de la plupart des mélanges riches en oxyde de B est encore possible dans un four permettant un chauffage uniforme du creuset, il n'en est pas de même pour l'oxyde de B pulvérisé. Ce produit se boursouffle, déborde du creuset et coule dans le four. Pour le fondre, il faut opérer de la manière suivante : on place le creuset sur un triangle en platine, celui-ci disposé sur un support en dehors du four. On dirige sur le bord supérieur du creuset la flamme d'un ou deux brûleurs à gaz. On fond le produit, en commençant par la partie supérieure. Si la masse gonfle et menace de déborder, on arrête un moment le chauffage. Le contenu du creuset diminue alors de volume, la majeure partie de la vapeur des bulles étant expulsée. On recommence à chauffer jusqu'à ce que toute la masse commence à fondre.

Il est plus simple de fondre les 10 gr. de l'oxyde de B par petites portions, qu'on ajoute l'une après l'autre soit dans la masse refroidie et solidifiée, soit dans la masse en fusion. Dans ce dernier cas l'oxyde de B fond instantanément et sans boursoufflement.

Dans la pesée du produit fondu, qui va être analysé, il faut tenir compte de la perte par évaporation déterminée. Si celle-ci est telle que 10 gr. de produit sont réduits à 8 gr. 7500, c'est-à-dire est de 12,50 %, il faut ajouter un poids de matière égal à cette perte de poids, majoré de 12,50 %, c'est-à-dire :

$$1,2500 + 0,1563 = 1 \text{ gr. } 4603.$$

De même si le deuxième composant subit une perte par évaporation de 0,40 %, les additions pour obtenir les divers mélanges doivent être majorées comme suit :

Pour la concentration 10 :	$1,0984 + 0,0044 =$	1 gr. 1028
— 20 :	$1,4016 + 0,0056 =$	1 gr. 4072
— 30 :	$1,7857 + 0,0071 =$	1 gr. 7928
— 40 :	$2,3810 + 0,0095 =$	2 gr. 3905
— 50 :	$3,3333 + 0,0133 =$	3 gr. 3466

$$\text{Au total.} \quad 50 : 10,0000 + 0,0399 = 10 \text{ gr. } 0399.$$

Les pesées des additions se font dans cinq petites coupelles en nickel numérotées.

3^o ENREGISTREMENT DES COURBES.

L'enregistrement des courbes d'analyse thermique à l'aide d'un galvanomètre et d'un chronomètre, c'est-à-dire des courbes graphiques ne nécessite pas d'explication.

Dans le cas où est utilisé l'appareil d'enregistrement photographique, il faut au préalable ajuster la position de départ du spot lumineux sur la plaque de verre dépoli. Ceci fait, on substitue à la plaque de verre dépoli le châssis contenant la plaque sensible, dont la position dans le châssis est toujours rigoureusement la même. On met en marche le mécanisme d'horlogerie de l'appareil et ouvre le châssis, la soudure du couple étant à l'extérieur du four à la même température que la connexion du couple avec les fils du galvanomètre. Après un certain laps de temps on ferme le châssis et arrête le mouvement. On obtient ainsi sur la plaque la courbe de la température ambiante.

Le creuset avec son contenu, qui doit peser 10 grammes après départ de l'eau, est introduit dans le four préalablement réchauffé et où brûle une petite flamme. On place le couple de telle sorte que la soudure soit en contact avec le centre de la surface du produit, on ferme le four et on chauffe jusqu'à fusion totale. On fait alors descendre la soudure du couple dans le creuset de manière à la placer au centre de la masse fondue. On met en marche en même temps les mécanismes d'horlogerie de l'appareil enregistreur et du régulateur du four, et on procède à l'enregistrement de la courbe de refroidissement.

Quand le four est refroidi jusque vers 300° environ, on ôte le couvercle et verse dans le creuset le contenu de la première coupelle en nickel, c'est-à-dire qu'on ajoute la quantité du deuxième composant juste nécessaire pour obtenir le mélange à 10 %. On chauffe le creuset jusqu'à fusion du contenu et enregistre une deuxième courbe de refroidissement. On répète ces opérations jusqu'à ce que soient prises les six courbes. Pour distinguer ces six courbes les unes des autres on fait varier l'origine du temps et nécessairement la position de la plaque sensible dans le châssis. La cinquième addition de produit peut être faite en deux fois pour éviter que la matière ne déborde du creuset,

surtout quand le composant que l'on ajoute, est l'oxyde de B.

Pour les substances volatiles il ne faut pas dépasser beaucoup la température de fusion pour éviter de trop grandes pertes de produit. Mais dans le cas des substances présentant une grande inertie à la fusion, la durée de celle-ci joue aussi un rôle. On constate alors qu'une fusion rapide à une température bien supérieure à la température réelle de fusion provoque des pertes de matière du même ordre qu'une fusion lente à une température très voisine de la température vraie. Mais dans le premier cas on obtient sur la courbe de refroidissement des points d'arrêt plus nets, car la vitesse de refroidissement est déjà plus lente, cette vitesse étant maxima au voisinage de la plus haute température atteinte. C'est un effet analogue à celui obtenu par l'emploi du régulateur d'alimentation du four.

Pour utiliser l'agitateur-viscosimètre, on pose le bout libre de la tige d'agitation en même temps que la soudure du couple à la surface de la masse solide de manière que le propre poids de la partie mobile de l'agitateur le fait pénétrer dans la masse sitôt que celle-ci ramollit. Quand la tige s'est enfoncée suffisamment, le bouchon en caoutchouc, qui était soulevé au-dessus de la poulie mobile repose sur cette poulie et peut être entraîné par elle.

Après l'enregistrement de la dernière courbe il faut chauffer encore une fois le creuset jusqu'à fusion de son contenu pour retirer le couple et l'agitateur. Ceci fait, on procède une fois encore à l'enregistrement d'une courbe de la température ambiante.

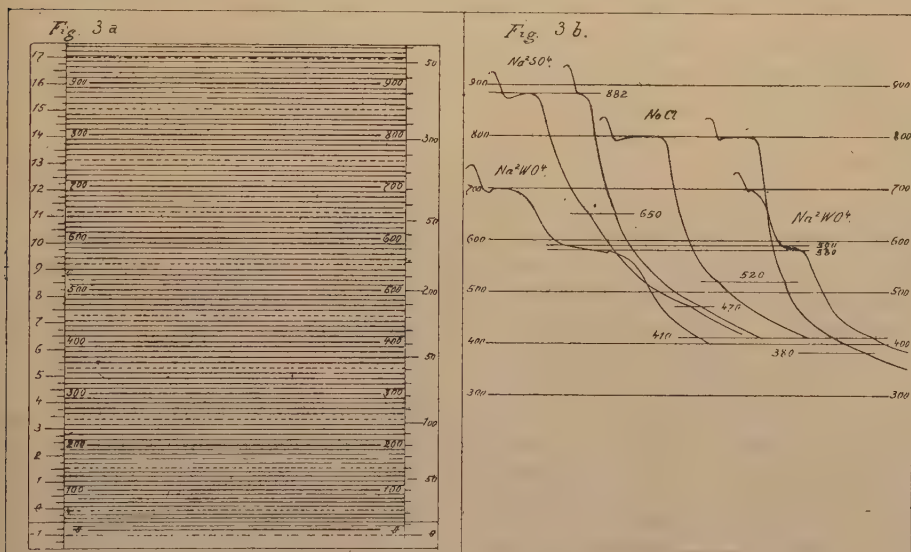
4^o PESÉE FINALE ET DÉTERMINATION DES PERTES PAR ÉVAPORATION DES SÉRIES.

Après refroidissement complet du creuset dans le dessiccateur on le pèse à nouveau. La différence entre le poids théorique de 20 grammes que l'on devrait obtenir et le poids trouvé donne la perte par évaporation de la série. On en déduit les facteurs de correction de la largeur de palier, comme il a été dit plus haut.

Quelques produits sont très difficiles à sortir du creuset, surtout dans le cas des mélanges riches en oxyde de B.

5° CONSTRUCTION DU DIAGRAMME.

La construction des diagrammes température-concentration était faite sur le papier millimétrique d'après les courbes de refroidissement. La lecture des discontinuités de ces courbes était facilitée par l'emploi d'un modèle en papier bristol, représenté par la figure 3a. Le cadre rectangulaire, limité par les deux traits mixtes, représente l'espace libre du châssis, pouvant recevoir la plaque. Le long d'un des grands côtés de ce rectangle est reproduite l'échelle, gravée sur le verre dépoli, chaque division étant subdivisée en quatre parties de 0 cm. 25.



Les chiffres — 1,0 et 17,0 coïncident avec les traits mixtes, limites de l'espace d'admission de la plaque. La position de départ du galvanomètre à la température ambiante correspond à la division — 0,50 (au début c'était — 0,30). Par interpolation et extrapolation des températures obtenues dans l'étalonnage, on a établi à l'intérieur du rectangle une échelle des températures du galvanomètre enregistreur. Les traits forts marquent les centaines de degrés, les traits pointillés les cinquante degrés et les traits fins les dizaines de degrés. Sur l'autre grand côté du rectangle sont portées les divisions du galvanomètre

indicateur, chaque division étant en face de la température qu'elle représente.

Pour examiner une plaque photographique on la pose la face sur le modèle ainsi préparé, en faisant coïncider l'un des bords de la plaque avec le trait mixte correspondant du modèle. On peut alors lire les températures des points intéressants des diverses courbes de la plaque.

Si aucune erreur n'a été commise, les températures des points intéressants des courbes des deux mélanges à 50 % doivent être identiques. Étant donné que cette condition est remplie, les concentrations, pour lesquelles les courbes étaient prises, nécessitent des corrections, si la perte par évaporation de l'un des composants est plus grande que de l'autre. Cette correction est proportionnelle à la différence des pertes des deux composants. Elle est en général si faible qu'on peut la négliger, sauf dans un cas : L'un des composants est un carbonate, qui perd totalement ou partiellement son oxyde de C par

Tab. b.

Concentr. initiale	100.00 0.00	90.00 10.00	80.00 20.00	70.00 30.00	60.00 40.00	50.00 50.00	40.00 60.00	30.00 70.00	20.00 80.00	10.00 90.00	0.00 100.00	*
Quantité pesée	10.0000	11.0984	12.5000	14.2857	16.6667	20.0000	16.6667	14.2857	12.5000	11.0984	10.0000	g
Quantité corrigée	9.0000	10.0984	11.5000	13.2857	15.6667	19.0000	16.0000	13.8571	12.2500	10.9886	10.0000	g
Concentr. corrigée	100.00 0.00	89.12 10.88	78.26 21.74	67.74 32.26	57.45 42.55	47.37 52.63	37.50 62.50	27.83 72.17	18.37 81.63	9.00 91.00	0.00 100.00	*
Déplacement	0.00	0.88	1.74	2.26	2.55	2.63	2.50	2.17	1.63	1.00	0.00	*

suite de la formation d'une nouvelle combinaison. Le tableau b donne la valeur de la correction dans le cas où l'un des composants subit par évaporation une perte de 10 %. On voit que la correction s'effectue au bénéfice du composant le moins volatil et que cette correction est maxima pour la concentration 50 %.

Dans le dernier cas l'évaporation ne s'effectue pas régulièrement, c'est-à-dire le maximum de pertes par évaporation n'a pas lieu pour la concentration finale, mais pour une concentration intermédiaire de la série d'essais et il peut arriver que les points intéressants des courbes à 50 % ne concordent pas. Mais un tel désaccord ne peut se produire que si la courbe du diagramme concentration-température du système binaire n'est pas horizontale au point d'abscisse 50. Ce désaccord est proportionnel à la pente de la courbe en ce point. On fait subir à la courbe en désaccord la correction suivante : on détermine la demi-différence de la température de chacun des points en

désaccord des deux courbes de la concentration 50. Le rapport de cette demi-différence à la température moyenne du point intéressant, rapport exprimé en %, est divisé par le nombre des courbes de la série. Le point correspondant de chaque courbe de refroidissement est corrigé dans le sens nécessaire : par le facteur ainsi obtenu s'il fait partie de la première courbe enregistrée, par deux fois ce facteur s'il fait partie de la seconde courbe, etc...

Les lectures faites au galvanomètre indicateur permettent de contrôler les températures indiquées par le galvanomètre enregistreur pour le début de la courbe, le maximum atteint de la température, les points d'arrêt et la fin de la courbe. Elles permettent aussi la mesure des températures des limites de diverses consistances de l'état plastique même pendant l'enregistrement d'une courbe.

VI

ÉTALONNAGE DES APPAREILS

1^o ÉTALONNAGE DU COUPLE THERMO-ÉLECTRIQUE EN RELATION AVEC LE GALVANOMÈTRE INDICATEUR.

Le procédé est bien connu. Le galvanomètre étant gradué en degrés (l'échelle de Sosman), l'étalonnage se réduit à vérifier la graduation au moyen de températures connues et à en déduire les corrections nécessaires. L'échelle établie par Adams (1914), donnant la relation entre la force thermo-électrique du couple normal et la température, est plus exacte que l'échelle de Sosman, mais la précision du galvanomètre n'est pas assez grande pour que l'utilisation de l'une ou l'autre échelle influe sur les résultats des mesures.

L'étalonnage se fait par la mesure de la température de fusion de chlorure de Na, de sulfate de Na et de tungstate de Na, de la température d'ébullition de l'eau et de la benzophénone par la méthode du creuset. On détermine ensuite plusieurs fois par la méthode du tube de fusion la température de fusion de Zn, Ag, Cu, Ni et même NaCl. Ces dernières opérations exigent le maintien dans le four d'une atmosphère réductrice.

La méthode du tube de fusion est la suivante. On fixe au moyen de fil de platine un ou plusieurs tubes de fusion autour d'un tube capillaire très court en silice, lui-même porté par la soudure du couple. On chauffe le tout dans le four au centre d'un creuset vide, en observant constamment le contenu de chaque tube. On peut ainsi noter la température de fusion de plusieurs substances au cours d'un même échauffement. Trois séries de déterminations ont été faites : 1^{re} série : Sn, Cd et Pb; 2^e série : Zn, Sb et Al; 3^e série : Ag, Au et Cu.

2^o ÉTALONNAGE DU COUPLE THERMO-ÉLECTRIQUE EN RELATION AVEC LE GALVANOMÈTRE ENREGISTREUR.

Cet étalonnage ne peut être fait que sur la plaque de verre dépoli de l'appareil, grâce à la graduation que porte cette plaque. Comme on opère toujours avec les deux galvanomètres, montés en série aux bornes du couple, on a comparé d'abord le galvanomètre enregistreur avec le galvanomètre indicateur étalonné. Puis par le procédé inverse on fait l'étalonnage de l'échelle réduite du galvanomètre indicateur, dont la sensibilité est plus faible dans ce montage que lorsqu'il est seul aux bornes du couple.

a) *Étalonnage par comparaison avec le galvanomètre indicateur.*

Les deux galvanomètres sont montés en série dans le circuit du couple, on vérifie leur zéro. Dans le four froid on place un grand creuset en platine, rempli d'une poudre réfractaire (alumine), au centre de laquelle on introduit la soudure du couple. On chauffe lentement. Au moment où le spot du galvanomètre enregistreur coïncide avec une ligne de la plaque de verre dépoli, le galvanomètre enregistreur est mis hors circuit et on lit la température à cet instant au galvanomètre indicateur. On détermine ainsi les températures des lignes 1, 2..., 16 pendant l'échauffement, puis 16...1 pendant le refroidissement.

Pendant un deuxième échauffement et un deuxième refroidissement on détermine les températures réduites du galvanomètre indicateur, c'est-à-dire les indications de ce galvanomètre, quand il est en série avec le galvanomètre enregistreur, à chaque fois que le spot lumineux passe sur la plaque dépolie par le point 0,00, 0,25, 0,50..., 16,25, 16,50, 16,25..., 0,25 et 0,00. Des déterminations de contrôle sont répétées au cours des recherches avant et après chaque série d'essais lors du premier et dernier échauffement et du dernier refroidissement.

Mais la précision du galvanomètre indicateur est faible et il a vite paru préférable de procéder à un étalonnage direct du galvanomètre enregistreur.

b) *Étalonnage au moyen des points fixes.*

La méthode du creuset peut seule être utilisée, car il est impossible d'observer à la fois la plaque dépolie de l'appareil et le tube de fusion à l'intérieur du four. De plus l'étalonnage exige les mêmes conditions que les essais ultérieurs, donc ici l'enregistrement. Comme au cours des recherches on n'utilise pas de tube de protection pour la soudure du couple, il faut faire l'étalonnage à l'aide de substances, qui n'exigent pas de tube de protection. Les points fixes choisis sont les suivants :

Température d'ébullition de l'eau		= 100°
— — — la benzophénone		= 305°
— de transformation supér. du tungstate de Na		= 580°
— fusion — — —		= 700°
— — — du chlorure — — —		= 800°
— — — du sulfate — — —		= 880°

Le creuset rempli de la substance pulvérisée est mis dans le four déjà chauffé. On place au milieu de la poudre la soudure du couple et on chauffe modérément au voisinage de la température de fusion. On peut après fusion modifier, s'il est nécessaire, la position de la soudure du couple dans la substance.

Pour la détermination des températures d'ébullition, on remplit à moitié un creuset plus large avec l'eau ou la benzophénone et on place la soudure du couple dans le contenu du creuset un peu au-dessus du fond. On chauffe avec précaution. Un enroulement de fil d'amiante à l'extrémité du tube protecteur du couple empêche l'entrée de vapeur dans ce tube.

Toutes les courbes d'étalonnage sont généralement enregistrées sur une seule plaque, en disposant la plaque dans le châssis toujours dans la position convenue. Avant chaque courbe et après la dernière, une courbe de la température ambiante est enregistrée. On règle la longueur de ces courbes de manière qu'elles se prolongent l'une l'autre et se répartissent sur la largeur totale de la plaque.

Par l'étalonnage sous diverses conditions il a été établi que la mise en fonctionnement du régulateur d'alimentation pendant l'échauffement, la fermeture du trou d'observation et l'extinction complète du four au refroidissement influent sur la vitesse de variation de la tem-

pérature en la diminuant; mais la mise en circuit du galvanomètre indicateur et l'emploi de l'agitateur n'ont pas eu d'influence sur les indications du galvanomètre enregistreur.

On a fait aussi varier la masse des sels d'étalonnage, en ajoutant à nouveau du produit pulvérisé dans le creuset après fusion d'une première charge. La figure 3b (reproduite avec la figure 3a) représente des courbes obtenues pour des charges différentes des trois sels. On voit immédiatement que si la longueur du palier est plus grande, la température de ce palier ne peut pas être déterminée avec autant d'exactitude.

DEUXIÈME PARTIE

VII

GÉNÉRALITÉS

Le travail effectué peut être subdivisé en trois groupes d'essais, à savoir :

Le groupe d'essais 1 comporte le système 1, le système: carbonate de Na/oxyde de B. et ses systèmes partiels 3, 8 et 13, tous étudiés dans l'intervalle de concentration 5 d'après la méthode des courbes graphiques. Pour vérifier plus sûrement, si les combinaisons supposées dans le système: oxyde de Na /oxyde de B, existent véritablement ou non, dans le système: carbonate de Na/oxyde de B, deux séries spéciales d'essais et, dans chacun des systèmes 3, 8 et 13, une série spéciale d'essais étaient effectuées. Enfin pour chacune de ces combinaisons supposées était fait un essai de synthèse directe, en opérant de la manière suivante: on fond dans un creuset taré une quantité assez grande, mais non déterminée, d'oxyde de B, que l'on pèse après refroidissement. On ajoute alors la quantité nécessaire de carbonate de Na.

Le groupe d'essais 2 comporte les systèmes 1-10, étudiés dans l'intervalle de concentration 5 d'après la méthode de courbes autographiques.

Le groupe d'essais 3 comporte les systèmes 11-13 et 1-10, étudiés dans l'intervalle de concentration 10 d'après la méthode des courbes autographiques. Les systèmes 11-13 étaient aussi étudiés avec l'agitateur-viscosimètre. Dans ce groupe d'essais toutes les expériences faites auparavant, étaient utilisées et, par suite du perfectionnement de la méthode, toutes les sources d'erreurs qui pouvaient influencer

les résultats, étaient éliminées. A l'exception des systèmes 11-13, où ont été mesurés, pendant l'enregistrement des courbes, les états de consistances, le galvanomètre indicateur était mis hors circuit pendant la prise des courbes, et la soudure du couple thermo-électrique était mise, lors de la solidification, en vibration, pour éviter ainsi les surfusions.

L'intervalle de température de l'état plastique des verres étudiés ici, c'est-à-dire de l'oxyde de B et des biborates, puis des mélanges des systèmes étudiés, qui se solidifient comme des verres est semblable à celui que présentent les mélanges cristallisés (cristaux isomorphes), qui fondent dans un intervalle de fusion et se solidifient dans un intervalle de solidification. La température de fusion appartient au liquidus et la température de solidification au solidus du diagramme.

Comme il a été exposé à l'occasion de la description de l'agitateur, trois états de consistance ont été distingués dans l'état plastique des verres étudiés, états séparés les uns des autres par deux températures limites de consistances supposées. Au delà de la zone d'action de l'agitateur les consistances peuvent être encore distinguées par les caractéristiques optiques et autres suivantes :

1^o La température de fusion est aussi la température limite entre l'état liquide et la consistance muqueuse. Le passage par cette température pendant le refroidissement est marqué par l'apparition du premier mucilage, événement qui a une grande ressemblance avec le commencement d'une cristallisation, c'est-à-dire l'apparition des premiers cristaux. Par conséquent l'état muqueux n'est pas un état homogène, mais un mélange de la fusion avec une espèce de suspension muqueuse. Aux températures immédiatement inférieures à la température de fusion il y a vraisemblablement à chaque température un équilibre entre le liquide et le mucilage de telle sorte que seulement à la première température limite toute la masse liquide est devenue une masse complètement muqueuse.

Dans l'état muqueux il y a donc toujours un ménisque de séparation entre ces deux parties. Finalement il y a encore quelques gouttes de liquide. La masse muqueuse est assez fluide et elle offre aux corps pénétrants à peine plus de résistance que le liquide. Le mouvement de l'agitateur se transmet à la masse totale.

2^o La première température limite, séparant les consistances muqueuse et épaisse caractérise la température pour laquelle tout le liquide est passé à l'état mucilagineux, mais ce mucilage à ce moment

se transforme en une masse sirupeuse homogène. Ménisque et gouttes ont disparu. De cela résulte, qu'on pourrait bien considérer l'état muqueux comme un intervalle de fusion ou solidification entre l'état liquide et la consistance épaisse.

La masse de consistance épaisse est compacte et homogène. Mais elle s'écoule et peut être étirée. Elle n'offre qu'une résistance assez faible à la pénétration. Le mouvement de l'agitateur ne se propage qu'à toute la surface de la masse et aux parties voisines.

3^o La deuxième température limite, séparant les consistances épaisse et tenace, caractérise la température, pour laquelle toute la masse se transforme en une masse résineuse homogène.

Ici la masse ne s'écoule plus. Aux corps pénétrants, elle offre une grande résistance. Mais elle peut encore être déformée. Le mouvement de l'agitateur se propage seulement aux parties immédiatement voisines, qui vont être entortillées autour de l'agitateur. Le caractère le plus marquant est celui que la surface de la masse adhère avec tout objet qui entre en contact avec elle. L'adhérence est d'autant plus grande que la masse contient plus d'oxyde de B.

4^o La température de solidification est en même temps la température limite entre la consistance tenace et l'état solide. A cette température toute la masse devient solide.

Dans l'état solide de la masse, sauf en exerçant une forte pression, aucun corps ne peut plus pénétrer et la surface de la masse, complètement sèche, n'adhère plus.

On ne peut considérer les températures indiquées comme des températures bien déterminées, c'est-à-dire comme des températures servant de points fixes, car l'état plastique change apparemment graduellement de l'état solide jusqu'à l'état liquide et inversement. Par conséquent dans chacun des intervalles de consistances comme entre ces intervalles il y a un changement continu de la viscosité. Mais d'après les déterminations à l'aide de l'agitateur-viscosimètre on peut conclure qu'il y a des discontinuités dans la variation graduelle de la viscosité, discontinuités, qui devaient se reproduire sur la courbe viscosité-température par des points d'inflexion et qui sont représentées ici par les températures limites auparavant décrites.

Il était établi qu'en maintenant les conditions d'essais constantes, les différences entre les températures successives de changement de consistance dans l'intervalle plastique sont assez constantes, que ces températures soient mesurées pendant l'échauffement ou pendant le

refroidissement. Il y a seulement des écarts notables pour les mêmes températures limites, qui étaient déterminées pendant l'échauffement et le refroidissement. Mais comme avec la diminution de la vitesse d'échauffement et de refroidissement ces écarts deviennent toujours plus petits, on peut conclure que les valeurs trouvées pendant l'échauffement et le refroidissement sont, théoriquement identiques, et qu'elles ne s'écartent l'une de l'autre qu'à cause de la mauvaise conductibilité de chaleur de la masse et de l'imperfection des mesures. S'il était possible d'utiliser des quantités assez petites ou de régler l'échauffement et le refroidissement à une vitesse infiniment lente, ces écarts devraient vraisemblablement disparaître.

En tenant compte de la solubilité réciproque des verres, qui a aussi une certaine ressemblance avec la solubilité des cristaux mixtes, ici l'intervalle de transition des verres (l'intervalle plastique) est considéré comme un intervalle de fusion ou solidification, et la température de solidification des verres est adoptée comme correspondant à la température de ramollissement. Les températures de fusion des verres étaient déterminées par l'observation visuelle de la masse en état de transition, les températures de solidification à l'aide de l'agitateur.

Dans les systèmes, constitués par les carbonates et les métaborates (systèmes 1-6), les produits fondus se solidifient toujours en masses cristallisées, dans les systèmes, constitués par les biborates et l'oxyde de B (systèmes 11-13), en masses vitreuses (des verres), sauf dans le cas des faibles concentrations en oxyde de B où les produits étaient parfois partiellement cristallisés (verres troublés). Dans les systèmes constitués par les méta et les biborates (systèmes 7-10), dont un composant est une substance cristallisée et l'autre un verre, la solidification des masses fondues donnait depuis le composant cristallisé jusqu'à une certaine concentration une masse cristalline, depuis le composant vitreux jusqu'à une certaine concentration un verre, qui était le plus souvent partiellement cristallisé (verre troublé). Dans l'intervalle de concentration intermédiaire la solidification s'effectuait en conglomerats entre une partie cristallisée et une partie vitreuse.

La cristallisation des conglomerats et des verres troublés s'effectuait seulement quand le produit fondu avait déjà atteint pendant le refroidissement un certain épaissement. Aussi la solidification finale s'effectuait apparemment à des températures différentes pour les parties cristallisée et vitreuse. Par conséquent il était nécessaire de distinguer pour les conglomerats et verres troubles entre une tem-

pérature de fusion et solidification de la partie cristallisée et de la partie vitreuse.

La distinction qui est faite entre les conglomerats et les verres troublés est telle, que les conglomerats cristallisent toujours et toujours à la même température, les verres troublés sont des verres qui cristallisent parfois seulement et à des températures variables, dépendant des conditions de refroidissement, etc... Parfois une cristallisation partielle des verres apparaît seulement pendant le réchauffement d'une masse, qui par solidification avait donné un verre pur (dévitrification). L'étendue d'une cristallisation partielle, obtenue pendant le refroidissement, peut croître également beaucoup pendant le réchauffement.

Mais de même que les cristaux des conglomerats et des verres troublés apparaissent pendant le refroidissement seulement, quand la masse a déjà atteint une certaine consistance de l'intervalle plastique, ils perdent apparemment pendant le réchauffement leur structure cristalline avant la fusion complète de la masse, c'est-à-dire qu'ils passent à l'état plastique. Cette température peut être considérée comme la température de destruction de la structure cristalline, et, dans les rares cas où ce phénomène a été bien observé, elle a été trouvée ici pour les biborates en accord avec la température limite de consistances 1. Le biborate de Na et ses mélanges ont toujours donné des solides moins bien cristallisés que ceux de K. Cela est vraisemblablement dû aux impuretés de la première combinaison, dont la fusion montrait toujours un résidu de saletés, accumulé au bord du ménisque, et qui colorait toujours le produit solidifié.

Il y a encore dans le cas des systèmes 7-10, dont un composant est une substance cristallisée et l'autre un verre, à remarquer :

1^o Les mélanges de ces systèmes, considérés d'après leur apparence comme des masses cristallisées, se solidifient en vérité, comme les conglomerats, à deux températures. On peut supposer, qu'elles ne sont pas des masses cristallisées homogènes, mais qu'elles contiennent encore de petites parties vitreuses, qui échappent à l'observation visuelle. Il semble donc impossible, de déterminer exactement la concentration limite entre les masses cristallisées et les conglomerats.

2^o L'état plastique dans ces systèmes varie graduellement du composant vitreux vers le composant cristallisé de telle sorte que la consistance résineuse devient une consistance de cire de moins en moins collante, et la consistance sirupeuse peu à peu une consistance

de beurre. De plus, il est impossible de déterminer exactement la concentration limite entre les conglomerats et les verres. Les mélanges qui se présentent généralement comme des conglomerats, n'ont parfois que quelques flocons, tandis que pour les mélanges, qui se présentent généralement comme des verres, la cristallisation semble être totale dans la masse.

Les limites de concentration entre les masses cristallisées et les conglomerats, comme entre les conglomerats et les verres semblent donc instables et variant avec les conditions de travail. Les valeurs indiquées plus loin pour ces limites, sont à considérer de ce point de vue.

3^o Comme le liquidus de la partie cristallisée tend vers la température limite de consistances 1 du composant vitreux, c'est-à-dire du biborate, et que cette température a été trouvée égale à la température de destruction des cristaux, on peut conclure que cette température représente aussi la température de cristallisation des biborates pendant le refroidissement.

Enfin il a été établi que la conductibilité calorifique de la masse vitreuse varie avec la consistance, elle croît avec l'épaississement (la densité) de la masse. Par conséquent la vitesse de refroidissement est influencée dans le même sens. Cet effet se manifeste parfois par des points anguleux sur les courbes enregistrées. Mais, sauf dans le cas de l'oxyde de B, on obtient sur la courbe de refroidissement un point anguleux pour la température limite de consistances 1, qui ne semble pas être dû à cet effet, mais plutôt à un dégagement lent de la chaleur de fusion latente.

Le commencement de l'arrêt (du palier), trouvé pour les masses cristallisées, était en général marqué par un angle aigu; mais il était parfois plus ou moins arrondi, comme l'était toujours sa terminaison. De même après une remontée de la courbe on obtenait rarement un point de rebroussement; la courbe présentait le plus souvent un minimum immédiatement suivi par un maximum, formant un « nœud de transition » (une courbe en S).

La deuxième partie de ce travail comporte en général les résultats des trois groupes d'essais, y compris les déterminations faites avec les substances d'étalonnage. Pour l'établissement des résultats seules les valeurs des températures obtenues pendant le refroidissement, étaient prises en considération. Pour que les résultats obtenus avec le système total: carbonate de Na /oxyde de B, puissent être utilisés

dans l'étude des systèmes partiels 3, 8 et 13, les concentrations du système total étaient calculées de manière à correspondre aux concentrations des systèmes partiels.

Pour les températures caractéristiques des substances d'étalonnage et des composants de systèmes, seules étaient acceptées et reproduites dans les tableaux les températures les plus hautes parmi celles qui se trouvaient en meilleur accord. Pour les températures caractéristiques des mélanges seules les valeurs du 3^e groupe d'essais étaient reproduites dans les tableaux et les diagrammes, à savoir : Dans les diagrammes toutes les températures trouvées pour le système en question, y compris les températures des composants purs, dans les tableaux seulement les températures, qui appartiennent aux courbes formées, y compris les températures de composants purs, mais ces derniers étant en accord avec les températures caractéristiques, reproduites dans le tableau des composants purs et servant aussi de vrais points de départ des courbes des diagrammes. Certains résultats des groupes d'essais 1 et 2 seront cités, si cela paraît nécessaire.

Les températures de transformation seront désignées par des numéros de telle sorte que la température de transformation la plus proche de la température de fusion reçoit le nombre 1. Les courbes de transformation qui prennent naissance aux températures de transformation des composants purs, peuvent donc être désignées d'après le numéro des températures de transformation des composants purs et, éventuellement, par une fraction.

Dans les diagrammes, les températures caractéristiques données par les courbes enregistrées seront représentées par un cercle, et par un triangle les températures limites de consistances, y compris celles du solidus des verres, déterminées par l'agitateur, et celles du liquidus des verres, déterminées par l'observation du processus de la fusion. Les températures caractéristiques, publiées par d'autres investigateurs, par une croix inclinée, une croix droite, un carré normal ou un carré monté sur pointes. Les courbes obtenues à l'aide des températures des courbes enregistrées, et les courbes du liquidus et du solidus des verres, seront tracées en traits pleins, les courbes des limites de consistances en traits pointillés.

Les relations moléculaires seront désignées par un rapport de nombres simples, dont le premier représente la concentration du premier composant, et le deuxième celle de l'autre. Toutes les concentrations indiquées représenteront toujours les % en poids, sauf indication

contraire. Les températures, obtenues au moyen des deux courbes de concentration 50 des deux séries d'essais seront distinguées par l'indication 1 et 2, mise en parenthèses, nombres qui peuvent être supplémentés par les chiffres a et b, si la détermination a été faite pendant le premier ou le deuxième essai (enlèvement du couple).

VIII

SUBSTANCES D'ÉTALONNAGE

Les substances d'étalonnage utilisées étaient :

- 1^o Sulfate de sodium, pur, pour analyse, granuleux;
- 2^o Chlorure de sodium, pur, fondu en tablettes;
- 3^o Tungstate de sodium, cristallisé;
- 4^o Benzophénone, cristallisée.

Tous les produits étaient livrés par la maison Poulenc à Paris. Le chlorure et le tungstate de Na étaient pulvérisés avant leur emploi.

Le tableau 1 donne un aperçu des températures caractéristiques connues jusqu'ici et de celles trouvées ici. L'approximation de ces dernières est de l'ordre de l'approximation de l'échelle de température du galvanomètre enregistreur, éventuellement plus étendue dans les cas des températures des transformations. Les températures d'ébullition, en général, et parmi autres températures celles qui sont soulignées, représentent les valeurs obtenues lors de l'échauffement. Les autres températures représentent les valeurs obtenues lors du refroidissement.

Les anciennes valeurs des températures, surtout les valeurs plus récentes, ont été déterminées par la méthode thermique (courbes température-temps), en utilisant un couple thermo-électrique, qui la plupart du temps a été mis en connexion avec un galvanomètre enregistreur. Parfois et surtout au début des anciennes recherches on avait utilisé aussi le pyromètre à résistance ou le pyromètre à gaz, et les méthodes employées ont été très différentes, comme : conductibilité électrique, calorimètre, meldomètre, microscope, etc... Pour la détermination des températures de transformation en dehors de la méthode thermique les méthodes microscopique et dilatométrique ont été employées. Les valeurs de température de Brearly et Moorwood ont été déterminées sur des petits cylindres de la substance (pyromètres sentinelles), chauffés dans un creuset en porcelaine.

Tab. 1. Températures caractéristiques des substances d'étalonnage.

Na ² SO ₄	NaCl	Na ² WO ₄	Benzo- phénone	Trouvées par	en	Bibl.
Température d'ébullition						
			306.08	Crafts	1883	
			305.85	Callendar et Griffiths	1891	
			306	Le Chatelier	1895	
			300	Berthelot	1898	
			305.44	Jaquerod et Wassmer	1904	
			305.83	Travers et Gwyer	1905	
			306.08	Holborn et Henning	1908	
			305.4	Sosman	1910	
			306.02	Waldner et Burgess		
			305.9	Day et Sosman	1911	
			305.89	Holborn et Henning		
Température de fusion ou solidification						
1280	960			Braun	1875	
865	776			Carnelley	1876	
861	772			Carnelley	1878	
867	775			Le Chatelier	1887	
843	851			Meyer et Riddle	1893	
860	780			Le Chatelier	1894	p. 350
881.5-85.2811.0-14.5				Mac Crae		
863.2	815.4			Meyer, Riddle et Lamb		
883.2				Heycock et Neville	1895	
	790			Le Chatelier		
884	792			Ramsay et Eumorfopoulos	1896	
875				Le Chatelier	1897	
880	820, 802			Ruff et Plato	1903	
888		698		Boeke	1905	
897	810	698		Huettner et Tammann		
820	819			Kurnakow et Zemczuzny		
	804.3			Plato		
883	805			Arndt	1906	
860	770			Brearly et Moorwood	1907	
883				Nacken		
	804.1			Plato		
897	810			Jaenecke	1908	
883.5				Ginsberg	1909	
		698		Parravano		
884/5	801			White		p. 453
	819			Zemczuzny et Rambach		
887				Calcagni et Mancini	1910	
884	800			Day et Sosman		
881				Mueller		
881	797			Welters		
	792			Botta	1911	
	798			Brand		
	796			Cesaris		
		700		Klooster		p. 135
	808, 03, 798			Menge		
	806			Sandonnini		
892	808			Amadori	1912	
887				Calcagni		
887				Calcagni et Marotta		
890	802			Sackur		
		694		Amadori	1913	p. 893
	800			Burgess		
887				Calcagni et Marotta		
	798			Gensky		
	804			Sandonnini et Scarpa		
887				Calcagni et Marotta	1914	
		694		Klooster et Gerns		
880				Ponomarev		
	806			Sandonnini		
	798			Treis		
	806			Zemczuzny	1915	
	801			Foot, Fairchild et Harrison	1919	
	803, 798			Schlich		
		705		Liempt	1922	
884.7	800.4			Roberta	1924	
882	800	700		301		

Les anciennes valeurs dépendent essentiellement du degré d'exactitude, avec laquelle les points fixes, nécessaires pour l'étalonnage des pyromètres, étaient connus. Ainsi M. Le Chatelier (1894) a basé ses déterminations des températures de fusion avec le couple thermo-électrique sur la température de fusion de l'or d'après Violle (1879). Quand on compare la valeur de ce point fixe du temps envisagé (1035) avec celle d'aujourd'hui (1064) on reconnaît que les températures de fusion d'après M. Le Chatelier obtiennent les mêmes valeurs que celles qui se basent sur ce point fixe rectifié (à voir 1914, p. 133).

L'historique des températures de transformation du sulfate de Na est très intéressant. Wyruboff, qui a indiqué comme sûres deux températures de transformation, déterminées d'après l'observation microscopique de la structure cristalline en fonction de la température, a admis l'existence de 4 modifications, dont deux seraient stables au-dessous de 200°. Il a même présumé l'existence d'une transformation à une température encore plus élevée, qu'il n'a pu confirmer, car son appareillage n'a pas permis des études à cette température. Mais les chercheurs suivants ont conclu en général au dimorphisme du sulfate de Na. Nacken a bien trouvé entre 500-600° un faible accroissement de la double réfraction, mais il n'a pu interpréter ce phénomène. Seul Jaenecke (1916), qui a utilisé en dehors de la méthode thermique à l'enregistrement photographique une méthode de compressibilité, a trouvé une deuxième température de transformation, qui ne concorde pas bien avec la température de Wyruboff, mais est liée sans doute à la transformation polymorphe, que Wyruboff a observée. Quand on considère encore la température de transformation à 38-32°, trouvée par Day et Sosman, et la température de transformation à 650°, trouvée ici, on voit les résultats de Wyruboff confirmés. Jaenecke (1916) constate que dans le cas, où la deuxième transformation trouvée par lui serait confirmée, tous les systèmes constitués par des composants dont un est le sulfate de Na, devaient être reconstitués.

La situation n'est pas moins intéressante pour le tungstate de Na. Huettner et Tammann ont indiqué une seule température de transformation. Mais Boeke comme aussi Parravano ont établi qu'il y a deux transformations qui se suivent étroitement. Contrairement à cela Klooster (1911) et Amadori ont conclu à un intervalle de transformation, et le premier (1914) est parvenu à une seule température de transformation. Mais Klooster et Germs (1914), puis Liempt ont

finalement établi qu'existent deux températures de transformation, se suivant étroitement l'une l'autre.

Quand on considère combien de fois le chlorure de Na, qui est presque généralement employé pour l'étalonnage du couple thermo-électrique, a été étudié déjà, et quand on considère que ces études étaient faites avec les appareils les plus perfectionnés de notre temps (galvanomètre compensateur, potentiomètre, méthode différentielle, etc.), il est surprenant que jusqu'ici aucune température de transformation n'ait été trouvée. Comme cette substance est un des premiers sels qui étaient étudiés par l'analyse thermique et qui, à cause de son importance, était soumis aux études les plus abondantes, on voit combien sont encore mal connus quelques sels et systèmes les plus simples.

Les courbes de refroidissement, obtenues ici par la méthode thermique, montrent, comme cela est visible sur la figure 3b, pour les températures de fusion des arrêts plus ou moins nets, pour les températures de transformation seulement des points anguleux, sauf pour les températures de transformation 1 et 2 du tungstate de Na, qui montrent un intervalle de transformation commun, dont l'étendue surpasse celui de l'arrêt de la solidification. Au commencement des arrêts des températures de fusion il y a presque toujours des petites surfusions avec un point de rebroussement, la fin est toujours arrondie. La courbe obtenue avec de grandes quantités de sulfate de Na montre pour l'arrêt de la température de fusion un point de rebroussement arrondi, dû à la surfusion, formant ainsi un nœud de transition.

Pour chaque sel deux températures de transformation (pour le tungstate de Na trois) ont été trouvées ici. Ces résultats semblent confirmer : la température de transformation du sulfate de Na, que Wyruboff avait supposée à exister à 500° et les deux températures de transformation du tungstate de Na très rapprochées l'une de l'autre entre 591-560°. Au contraire l'existence des températures de transformation du sulfate de Na entre 250 et 200 et 38 et 32° n'a pu être vérifiée, car les courbes ne pouvaient être enregistrées jusqu'à ces températures inférieures.

IX

COMPOSANTS DES SYSTÈMES

Les substances utilisées étaient les suivantes :

- 1° Carbonate de potassium, neutre, pur « Poulenc », pour analyse, granuleux;
- 2° Carbonate de sodium, neutre, anhydre, pur, pulvérisé;
- 3° Métaborate de potassium, granuleux;
- 4° — de sodium, pulvérisé;
- 5° Biborate de potassium, pur, fondu, pulvérisé;
- 6° — de sodium, — — — — —
- 7° Oxyde de bore, — — — — —

Les métaborates étaient livrés par la maison Kahlbaum à Berlin, les autres substances par la maison Poulenc à Paris. Les biborates étaient dénommés par le fournisseur : tétraborates. Il a été impossible de se procurer du carbonate de Na, ayant le même degré de pureté que le carbonate de K. Comme il a déjà été mentionné, le biborate de Na surtout n'était pas assez pur.

Le tableau 2 donne un aperçu des températures caractéristiques connues auparavant et de celles trouvées ici. L'approximation de ces dernières est en général égale à celle des substances d'étalonnage, mais pour les verres (les biborates et l'oxyde de B) les écarts peuvent devenir encore plus grands. En outre valent les mêmes remarques, qui étaient faites pour les substances d'étalonnage.

Les courbes de refroidissement montrent en général pour les températures de fusion des substances cristallisées des arrêts nets, sauf pour le métaborate de K, qui montre la plupart du temps un intervalle de solidification, et quand il y a un arrêt, celui-ci se trouve à une température inférieure à la température de fusion. Pour les températures de fusion des verres il n'y a pas d'effets thermiques se manifestant sur les courbes par des paliers. Au contraire il y a pour la température

limite de consistances 1, comme pour les températures de transformation de toutes les substances des points anguleux plus ou moins nets. Le commencement des paliers est la plupart du temps marqué nettement par un point anguleux, à la fin du palier la courbe est toujours

Tab. 2. Températures caractéristiques des composants de systèmes.

K^2O^3	Na^2CO^3	$K^2B^4O^7$	$Na^2B^4O^7$	$K^2B^4O^7$	$Na^2B^4O^7$	B^2O^3	Trouvées	
							par	en
Température de fusion								
1200						1300	Quincke (p.642)	1868
1150	920						Braun	1875
838	818						Carnelley	1876
834	814						Carnelley	1878
885	810						Le Chatelier	1887
1045	1098				878		Meyer et Riddle	1893
860	820		940				Le Chatelier	1894
887.5-97.7	850.7-67.3						Mac Crae	
873.1-97.2	850.0-67.1							
878.6	849.2						Meyer, Riddle et Lamb	
	852						Heycock et Neville	1895
880	851						Ramsay et Eumorfopoulos	1896
860	820		940				Le Chatelier	1897
					800.747		Day et Allen	1900
		890	820				Guertler (p.337)	1904
894	853						Huettner et Tammann	1905
900	852						Arndt	1906
770	818						Brearly et Moorwood	1907
909	860						Sackur	1910
		947	966				Klooster (p.122)	1911
896	854						Amadori	1912
							Amadori (p.903)	1913
891							Niggli (p.229)	1914
					732.730		Ponomarev	
896/5	860						Niggli	1916
							Niggli	1919
					730		Ponomarev	1921
							Ponomarev	1925
896	860	940	960	820	810	840	ici	
Température de solidification								
					561	587	Carnelley	1878
					500	430	Grenet	1898
						580	Tiele et Birnbrauer	1914
					580	590	ici	
Température de transformation 1								
					490-500		Day et Allen	1900
400	300-450						Sarmen et Tammann	1903
410	450						Huettner et Tammann	1905
405	430						Amadori	1912
							Amadori	1913
410	430	480	510	520	530	580	ici	
Température de transformation 2								
						240-285	Tool et Valasek	1920
					480	243	Samsøen	1925
-	-	400	440	460	450	370?	ici	

arrondie. Parfois dans le cas des carbonates, presque toujours dans le cas des métaborates, il y a des surfusions, marquées par un point de rebroussement sur la courbe. Dans le cas des métaborates ces surfusions peuvent, si l'agitateur pendant la solidification n'est pas en

mouvement, atteindre une grandeur remarquable et se terminer par un angle aigu ou, plus rarement, se prolonger, comme cela a été observé pour le métaborate de Na, grâce à un réchauffement considérable, avec un deuxième point de rebroussement. Ce réchauffement n'est certainement pas dû à la masse cristallisée, mais à la masse non encore solidifiée.

L'aperçu suivant donne les températures limites de consistances 1 et 2 des biborates et de l'oxyde de B à côté de températures de fusion et de solidification, provenant du tableau 2 :

	Temp. de fus.	Temp. lim. 1	Temp. lim. 2	Temp. de sol.
Biborate de K	820	780	670	580
— de Na	810	760	680	590
Oxyde de B	840	760	580	390

Pour chaque carbonate et pour l'oxyde de B ont été trouvées ici une température de transformation, pour chaque autre combinaison deux températures de transformation. Ces résultats confirment les températures de transformation annoncées antérieurement pour le carbonate de K entre 410 et 400°, le carbonate de Na entre 450 et 430° et, moins exacte, le biborate de Na entre 500 et 480°, toutes obtenues par la méthode thermique et dilatométrique, puis la température de ramollissement de ce biborate et de l'oxyde de B, observées sur les cônes de ces substances. La discordance plus grande entre la température de ramollissement et la température de solidification de l'oxyde de B peut être expliquée par sa moindre conductibilité calorifique.

Les valeurs des températures de transformation de l'oxyde de B entre 240 et 285°, obtenues par une méthode thermique différentielle et une méthode dilatométrique, ne pouvaient être vérifiées à cause de l'impossibilité de l'enregistrement des courbes jusqu'à ces températures.

Évaluant les résultats qui étaient obtenus lors des études des substances d'étalonnage, résultats représentés dans la figure 3 b, on peut déduire quelle précision des appareils était atteinte et appliquée aux études des systèmes qui vont être décrits dans la suite.

X

LES SYSTÈMES BINAIRES

a) SYSTÈME : CARBONATE DE SODIUM-OXYDE DE BORE ET LES SYNTHÈSES.

D'après les courbes d'expulsion de l'oxyde de C par la silice, les combinaisons les plus riches en alcalin qui pourraient être obtenues par synthèse à partir de l'oxyde de B et des carbonates, seraient le biborate de K, le métaborate de Na et le pyroborate de Li. En augmentant la quantité du carbonate alcalin ces combinaisons pourraient entrer en équilibre avec les combinaisons plus riches en alcalin : métaborate de K, pyroborate de Na et orthoborate de Li. Par conséquent pendant l'étude du système : carbonate de Na /oxyde de B, on pourrait en premier lieu penser que le diagramme serait influencé par la formation des combinaisons qui correspondent aux relations moléculaires 2 : 1, 1 : 1 et 1 : 2 et sont analogues aux combinaisons de la silice : pyro, méta et bisilicate de Na, c'est-à-dire par les combinaisons : pyro, méta et biborate de Na.

Mais dans le diagramme dressé d'après les courbes obtenues par la méthode graphique, en opérant avec l'intervalle de concentration 5, et dans deux séries particulières d'essais avec les concentrations des combinaisons supposées, seule la formation du métaborate de Na était bien accentuée. Le produit fondu, correspondant à la concentration du biborate de Na, comme aussi presque tous les produits fondus de la 2^e série d'essais se sont solidifiés en verres, qui, lorsqu'on se rapprochait de la concentration 50 %, étaient partiellement cristallisés. Mais à cette concentration seule le produit fondu cristallise toujours complètement et manifeste pour la température de solidification des effets thermiques analogues à ceux de tous les mélanges de la 1^{re} série. Le liquidus ne donne aucune indication nette pour la formation du pyroborate de Na, quoique la concentration 75,18 % carbo-

nate de Na de cette combinaison coïncide presque avec la concentration 75 % étudiée.

Le tableau 3 donne un aperçu des synthèses faites. Dans ce tableau sont aussi citées les pertes par évaporation des séries particulières d'essais, à savoir : 2 séries effectuées avec les composants du système total : carbonate de Na/oxyde de B, et 3 séries effectuées avec les composants des systèmes singuliers 3, 8 et 13. Ces indications des pertes montrent, qu'à partir de l'oxyde de B pur jusqu'à une concentration de 75,18 % carbonate de Na, correspondant à la relation moléculaire 2 : 1, les pertes par évaporation croissent constamment avec la teneur en oxyde de C, mais jusqu'à la concentration 60,23 % carbonate de Na, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, elles sont toujours supérieures à la teneur en oxyde de C.

Tab. 3.

Les synthèses.

Système total $\text{Na}^2\text{CO}_3/\text{B}^2\text{O}_3$	Systèmes partiels	Constituants ceux du système	Perte par évaporation	Contenance init. en CO_2 Pour-cent	Différence	Après essais
Relations moléculaires						
$\text{Na}^2\text{CO}_3/\text{Na}^2\text{B}_2\text{O}_4$						
1 : 0	1 : 0			41.51		
		total	20.39	34.02	-13.63	
3 : 1	2 : 1	total	21.20	34.02	-12.82	4 ^e
		partiel	8.80	25.58	-16.78	3 ^e
2 : 1	1 : 1	total	26.41	31.21	- 4.80	
3 : 2	1 : 2	total	26.12	28.82	- 2.70	
1 : 1	0 : 1					
$\text{Na}^2\text{B}_2\text{O}_4/\text{Na}^2\text{B}_4\text{O}_7$						
1 : 1	1 : 0	total	25.60	25.00	0.60	
		total	26.74	25.00	1.74	7 ^e
2 : 3	1 : 1	total	21.33	20.25	1.08	
		partiel	0.22	-	-	1 ^{er}
1 : 2	0 : 1					
$\text{Na}^2\text{B}_4\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3$						
1 : 2	1 : 0	total	18.11	17.89	0.22	
1 : 3	1 : 1	total	14.77	13.93	0.84	
1 : 4	1 : 2	total	12.36	11.40	0.96	
1 : 5	1 : 3	total	10.81	9.65	1.16	
		total	9.55	8.32	1.23	
1 : 6	1 : 4	partiel	1.75	-	-	4 ^e
0 : 1	0 : 1			0.00		

Néanmoins seul le produit solidifié de la concentration 60,23 % carbonate de Na, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1 et à la formule du métaborate de Na, se présentait sous l'aspect d'une masse cristalline et homogène, aspect qui est celui d'une combinaison. Dans l'intervalle de concentration : oxyde de B — biborate de Na les produits solidifiés étaient des verres. Le produit solidifié de concentration 39,52 % carbonate de Na, correspondant à la relation moléculaire 2 : 3 et à la formule du sesquiborate de Na était une masse opaque,

qui ne permettait pas d'affirmer qu'on était en présence d'une combinaison pure. Il en est de même pour les produits solidifiés en petits cristaux, correspondant aux relations moléculaires 3 : 2, 2 : 1 et 3 : 1, produits pour lesquels d'après les pertes par évaporation une partie seulement de l'oxyde de C était expulsée.

On a démontré que l'oxyde de C dans l'intervalle de concentration 0 à 60,23 % carbonate de Na est expulsé complètement par l'oxyde de B, donc les combinaisons connues : biborate de Na et métaborate de Na, peuvent se former facilement. Dans l'intervalle de concentration 60,23 à 75,18 % carbonate de Na par suite du maximum de perte par évaporation à la concentration 75,18, on peut présumer que c'est la combinaison correspondant à cette concentration, qui se forme, mais seulement partiellement. On voit, que les pertes par évaporation dans les essais d'une série donnée sont plus grandes que dans les mélanges faits par synthèse. Cela est dû non seulement au déplacement de l'oxyde de C, mais encore à l'évaporation ordinaire, qui croît avec le nombre d'essais. L'oxyde de B du biborate de Na agit sur le carbonate de Na de la même manière que l'oxyde de B pur, mais est moins actif. Les pertes par évaporation des systèmes 8 et 13, où il n'y a pas eu de l'oxyde de C à expulser, sont dues seulement à l'évaporation ordinaire.

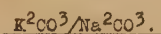
En ce qui concerne l'expulsion de l'oxyde de C du carbonate de K par l'oxyde de B, cette réaction n'est pas en accord avec les relations existantes pour la silice et l'oxyde de Ti, car on sait que le métaborate de K peut être formé de la même manière que le métaborate de Na par synthèse directe.

b) SYSTÈME 1 : CARBONATE DE POTASSIUM- CARBONATE DE SODIUM.

Ce système a déjà été étudié trois fois : par M. Le Chatelier (1894), résultats marqués dans le diagramme par une croix droite, par Amadori (1913), résultats marqués dans le diagramme par une croix inclinée, et par Niggli (1919), résultats marqués dans le diagramme par un carré. Niggli a travaillé sous 1 at. oxyde de C pour empêcher sûrement un dégagement de l'oxyde de C et pouvoir considérer le système comme un système binaire pur. D'après ces études il s'agit d'une série continue de cristaux mixtes avec un minimum commun pour le liquidus et le solidus (type de solidification 3 de Roozeboom, 1898).

Il est intéressant de remarquer que ce système a été étudié par M. Le Chatelier avec un certain nombre d'autres systèmes de sels (comme surtout le système : biborate de Na/métaphosphate de Na, dont le composant : biborate de Na fait ici aussi partie des recherches), dont la publication montrait pour la première fois l'emploi de l'analyse thermique aux systèmes non métalliques à l'aide du couple

Tab. 4.



Groupe d'essais		1				2		3		g
Série d'essais		1	2	3	4	1	2	1	2	
Quantité initiale des compos.		6.300	6.300	6.300	6.300	10.000	10.000	10.000	10.000	
Perte par évaporat. des compos.		-	-	-	-	0.40	0.41	0.30	0.31	
Perte par évaporat. des séries		0.92	0.88	0.84	0.90	0.22	0.26	0.13	0.11	

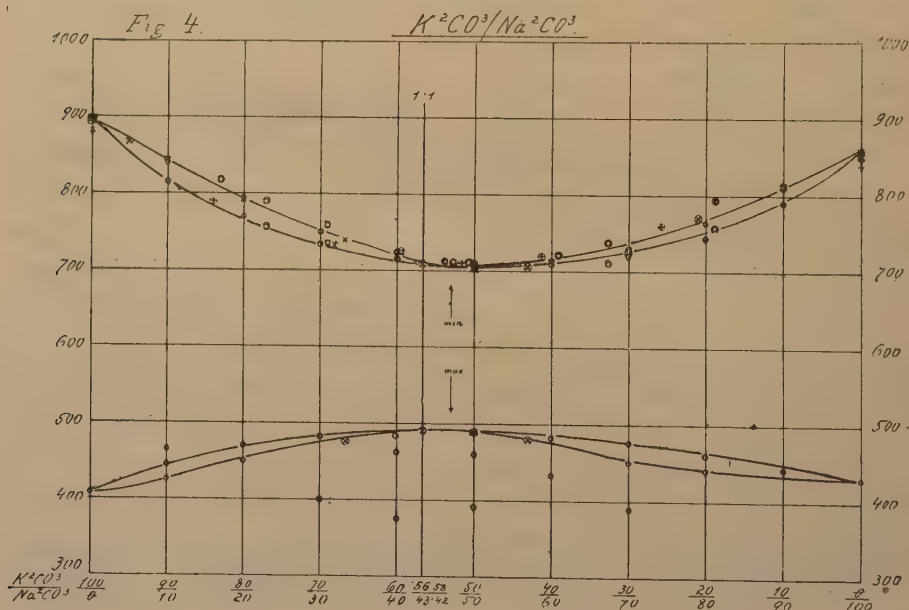
K ² CO ³		Relat.	Température							
Pour-cent			de fusion				de solidific.		de transformat.	
en poids	moléculaires		d'après							
			LeChat	Amadori	Niggli	ici	Niggli	ici	Amadori	ici
100.00	100.00	1 : 0	880	896	896	896	-	-	405	410
95.00	93.58			868						
90.00	87.35			844		840		815		445-425
83.91	80.00	3 : 1	790							
83.06	79.00				819		?			
80.00	75.42			793		794		770		470-450
77.02	72.00				791		757			
70.00	64.16					750		734		482- ?
68.92	63.00				760		737			
68.02	62.00		735							
66.67	60.54			740					475	
60.00	53.50					724		715		484-462
59.52	53.00				725		?			
56.58	50.00	1 : 1		709					490	
53.62	47.00				712		712			
52.63	46.00				712		712			
51.61	45.00		710							
50.60	44.00				712		712			
50.00	43.40			704		710		705	490	488-452
43.00	36.66			706					480	
41.25	35.00		720							
40.00	33.83					714		710		482-434
39.10	33.00				721		?			
32.53	27.00				739		~ 712			
30.00	24.74			726		730		720		476-450
25.74	21.00		760							
21.00	16.94			770						
20.00	16.09					764		744		460-440
18.70	15.00				~ 793/4		~ 758/?			
10.00	7.85			813		810		790		442- ?
0.00	0.00	0 : 1	840	854	860	860	-	-	430	430

thermo-électrique. Comme le système : carbonate de K / carbonate de Na, est cité en premier lieu, on peut conclure que ce système a été étudié par M. Le Chatelier avant toutes les autres.

M. Le Chatelier et Amadori ont déterminé seulement le liquidus. D'après le premier le minimum se trouve à environ 51,61 % carbonate de K et 710°, d'après le dernier à environ 46,50 et 704°. Niggli a déterminé aussi le solidus, qui se confond au minimum avec le liqui-

dus. Le minimum d'après lui se trouve à environ 52,63 % carbonate de K et 712°. Amadori encore a trouvé 4 points de transformation à 66,67, 56,58, 50,00 et 43,00 % carbonate de K, qui permettent de construire une portion d'une courbe de transformation.

Les tableau et figure 4 donnent les résultats trouvés ici. D'après ces résultats le minimum se trouve à environ 53 % carbonate de Na et 710°. En outre deux courbes de transformation ont été trouvées. Elles démontrent l'existence probable d'une série continue de cristaux mixtes avec un maximum commun (type de transformation I/2 de Roozeboom, 1898), qui se trouve à environ 490° et à la même concentration que le minimum commun du liquidus et du solidus.



Les courbes de refroidissement montrent pour les températures de fusion des points d'arrêt plus ou moins étendus (on évite la désignation palier, parce que dans les systèmes suivants il ne se présente que rarement un palier droit véritable et parfois il est remplacé complètement par la courbe de surfusion et de remontée), pour les températures de solidification et les températures de transformation seulement des points anguleux plus ou moins nets. Seulement à 5 et à 0 % carbonate de K de faibles surfusions ont été constatées.

Les masses solidifiées étaient toujours cristallisées et plus ou moins brillantes. La coloration brune du carbonate de K fait déjà place pour le mélange à 80 % carbonate de K au ton gris-blanc du carbonate de Na, qui rend légèrement jaunes les mélanges riches en carbonate de K.

A l'étude de ce système était liée la question suivante : la combinaison double : carbonate de K/Na, connue à l'état hydraté, se forme-t-elle aussi par voie sèche à l'état anhydre? Il fallait que cette combinaison, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, apparut à la concentration 56,58 % carbonate de K. D'après l'aspect du liquidus et du solidus on ne peut conclure à la formation d'une telle combinaison à la température de fusion. Il faut encore examiner : 1° si cette combinaison ne se forme pas dans la masse déjà solidifiée; 2° si la courbe de transformation, qui était jusqu'ici incomplète, ne pourrait pas prouver l'existence de cette combinaison; 3° enfin, si la courbe de transformation n'est pas due à une décomposition des cristaux mixtes, accompagnée d'un dégagement de chaleur. Une telle décomposition a été présumée pour les systèmes des sels halogénés de métaux alcalins par Beketoff (1904) et puis confirmée par d'autres investigateurs pour d'autres systèmes isomorphes des sels de K et de Na et d'autres métaux. Aussi Amadori présume pour les températures de transformation trouvées une décomposition des cristaux mixtes.

La portion de la courbe de transformation trouvée par Amadori concorde bien avec la courbe de transformation, trouvée ici. Comme cette courbe aboutit bien aux températures de transformation des composants purs, pour lesquelles il ne peut y avoir de décomposition des cristaux mixtes, il ne peut s'agir ici d'une courbe de décomposition, mais principalement d'une courbe de transformation véritable. Cette supposition est confirmée par les températures de transformation, trouvées aux températures inférieures, qui donnent la courbe de transformation inférieure. Le fait qu'Amadori n'ait trouvé des températures de transformation qu'aux concentrations moyennes peut être expliqué parce qu'à ces concentrations les deux courbes se rapprochent l'une de l'autre et même se confondent, donnant ainsi des effets thermiques plus sensibles, comme tous les maxima et minima de telles courbes. Néanmoins il est possible et vraisemblable que le long de la courbe de transformation commence à s'effectuer une décomposition des cristaux mixtes, causée par la transformation de la masse.

Comme les maxima et minima des courbes du diagramme à 53 % carbonate de K sont éloignés eux aussi de la concentration 56,58, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, du diagramme on ne peut conclure à l'existence d'une combinaison double dans l'intervalle de température étudié (jusqu'environ 300°).

c) SYSTÈME 6 : MÉTABORATE DE POTASSIUM-
MÉTABORATE DE SODIUM.

Ce système a déjà été étudié par Klooster (1910); résultats marqués dans le diagramme par une croix inclinée. D'après lui il s'agit d'une série continue de cristaux mixtes avec un minimum à environ 50 % et 850°. Klooster a aussi trouvé 3 températures de transformation

Tab. 5.

$K^2B^2O_4/Na^2B^2O_4$.

Groupe d'essais		1		2		3		
Série d'essais		1	2	1	2	1	2	
Quantité initiale des compos.		10.0000	10.0000	10.0000	10.0000			g
Perte par évaporat.des compos.		18.30	17.31	18.27	16.29			%
Perte par évaporat.des séries		1.91	2.25	1.87	2.01			%

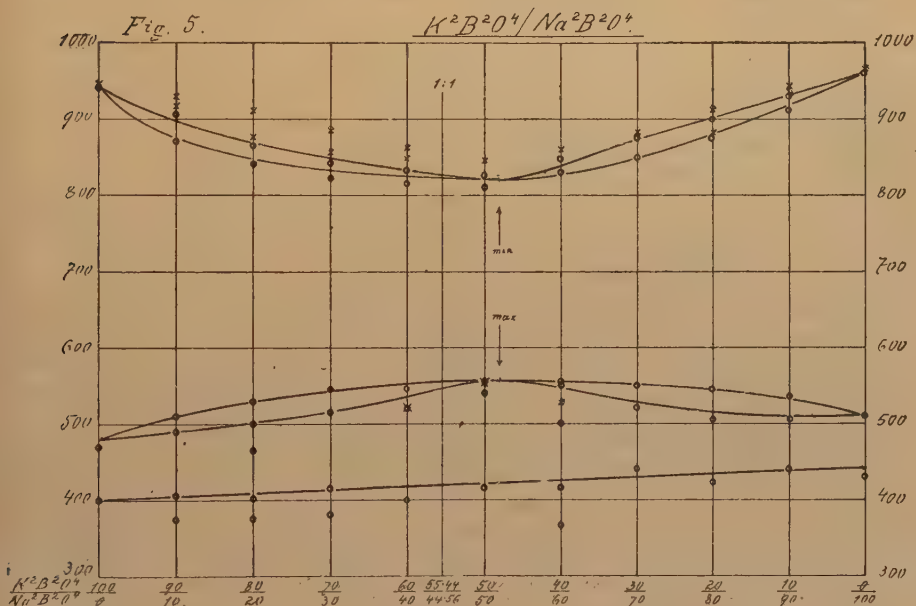
K ² B ² O ⁴		Relat.	Température					
Pour-cent			de fusion		de solidificat.		de transformat.1	transf.2
en poids	moléculaires		d'après					
			Klooster	ici	Klooster	ici	Klooster	ici
100.00	100.00	1 : 0	947	940	-	-		480
90.00	87.86		929	905	918	870		400
80.00	76.28		910	864	878	840	510-490	405-375
70.00	65.23		886	842	857	822	530-500	402-375
60.00	54.67		863	832	849	815	545-515	415-380
55.44	50.00	1 : 1					522	545-520
50.00	44.56		850	826	850	810	553	400
40.00	34.89		861	848	?	830	529	555-540
30.00	25.62		882	874	?	850		555-550
20.00	16.73		914	900	883	875		550-520
10.00	8.20		944	930	936	910		545-505
0.00	0.00	0 : 1	966	960	-	-		422
								535-505
								440
								510
								440

pour les concentrations 60, 50, et 40 % métaborate de K; ces températures donnent une portion d'une courbe de transformation et il les explique par une décomposition des cristaux mixtes. Il signale que les cristallisations s'effectuent sans ou seulement avec de petites surfusions jusqu'à 6°, et que les produits solidifiés sont constitués par des prismes, disposés parallèlement, dont l'étude optique n'est pas possible.

Les tableau et figure 5 donnent les résultats trouvés ici. D'après ces résultats le minimum se trouve à environ 48 % métaborate de K et 826°. En outre 3 courbes de transformation ont été trouvées. Les

deux premières forment, comme dans le cas du système 1, une série continue de cristaux mixtes avec un maximum commun à la même concentration que le minimum du liquidus-solidus, c'est-à-dire à environ 48 % métaborate de K et 556°. La troisième courbe est une droite.

Les courbes de refroidissement montrent pour les températures de fusion des points d'arrêt de longueur variable, pour les températures de solidification et de transformation seulement des points anguleux plus ou moins nets. Presque toujours et surtout dans la série 2 il y a des surfusions de valeur variable.



Les masses solidifiées étaient toujours cristallisées et présentaient une coloration d'un blanc de cire, et un éclat de cire assez vif.

La portion de la courbe de transformation trouvée par Klooster, s'accorde bien avec la courbe de transformation supérieure, trouvée ici. Donc ici aussi il semble s'agir, comme pour le système 1, d'une transformation dans la masse, vraisemblablement accompagnée d'une décomposition des cristaux mixtes. Comme le maximum de la courbe de transformation à 48 % métaborate de K s'écarte encore plus que dans le cas du système 1, de la concentration 55,44 % de ce corps,

correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, ici aussi il n'y a aucune confirmation de l'existence d'une combinaison double dans l'intervalle de température étudié.

d) SYSTÈME 11 : BIBORATE DE POTASSIUM-BIBORATE DE SODIUM.

D'après les tableau et figure 6 il s'agit d'une série continue de verres, dont l'intervalle de fusion est maximum à environ 52 % biborate de K et 855-530°. Le liquidus était déterminé au moyen d'observations visuelles du processus de la fusion, les courbes des limites de consistances, y compris le solidus, à l'aide de l'agitateur. En outre,

Tab. 6. $K^2B^4O_7/Na^2B^4O_7$.

Groupe d'essais		3			
Série d'essais		1	2		
Quantité initiale des compos.		10.0000	10.0000	g	
Perte par évaporat.des compos.		13.93	1.52	%	
Perte par évaporat.des séries		0.27	0.45	%	

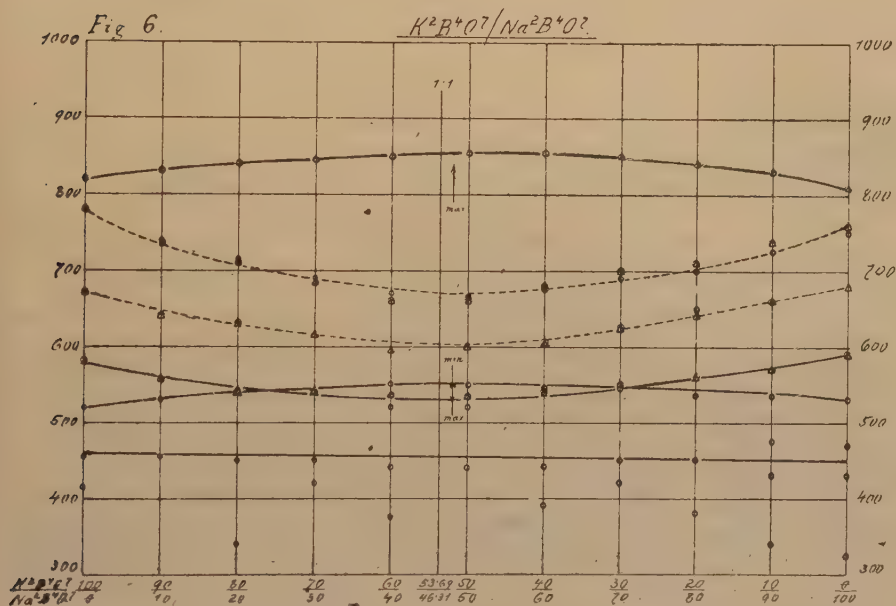
K ² B ⁴ O ⁷		Relat.	Température						
Pour-cent			de fu- sion	lim.de consist.		de soli- difica- tion	de transformation		
en poids	moléculaires		1	2		-	1	2	
100.00	100.00	1 : 0	820	780	670	580	780	520	460
90.00	88.59		830	736	640	558	740	530	455
80.00	77.53		840	710	630	540	715	540	450
70.00	66.81		485	694	615	540	690	540	450-420
60.00	56.40		550	660	595	536	670	550-520	440
53.69	50.00	1 : 1							
50.00	46.30		855	660	600	534	665	550-520	440
40.00	36.51		855	680	605	540	675	545	442
30.00	26.99		850	700	625	550	690	545	450-420
20.00	17.74		840	710	640	560	700	535	450
10.00	8.75		830	738	660	570	725	535	430
0.00	0.00	0 : 1	810	760	680	590	760	530	450

des courbes enregistrées, trois courbes du diagramme ont été déterminées. La courbe supérieure a un minimum à environ 52 % biborate de K et 670°; elle s'accorde avec la courbe des températures limites supérieures des consistances et se trouve complètement dans l'intervalle de fusion. La courbe intermédiaire a un maximum à environ 52 % biborate de K et 550°, dépassant un peu le solidus aux concentrations moyennes, et se trouve donc seulement partiellement dans l'intervalle de fusion. La courbe inférieure est une droite se trouvant complètement dans l'état solide. Les courbes des limites de consistances ont leur concavité relevée dans la même direction que le solidus, la courbe de transformation intermédiaire dans la même direction

que le liquidus. Ici encore les minima (surtout celui de la courbe de solidification) et les maxima (surtout celui de la courbe de transformation) se trouvent approximativement à la même concentration.

Les courbes de refroidissement ne montrent que des points anguleux plus ou moins nets, qui correspondent non seulement aux points de transformation, mais aussi aux températures limites de consistances 1.

Les solidifications donnaient la plupart du temps des verres purs. Aux concentrations 60, 50 (1 et 2) et 20 % biborate de K, le commen-



cement d'une cristallisation était observé sur la paroi du creuset. Les masses vitreuses refroidies ont un vif éclat et présentent dans la série d'essais 1 pour la plupart une coloration un peu jaunâtre, un peu verdâtre pour la plupart dans la série 2. Les cristallisations partielles formaient contre la paroi du creuset un trouble nuageux, plus ou moins épais. A 50 (2) % biborate de K ce trouble pénétrait le plus loin vers le centre de la masse. Une décomposition (dévitrification) des verres purs pendant le réchauffement n'était jamais observée.

L'écart entre le maximum de la courbe de transformation à 52 %

biborate de K et la concentration 53,69 % biborate de K, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, est ici beaucoup plus petit que dans les systèmes 1 et 6, cependant ici aussi il n'y a aucune confirmation de la formation d'une combinaison double.

e) SYSTÈME 3 : CARBONATE DE SODIUM-MÉTABORATE DE SODIUM

D'après les tableau et figure 7 il s'agit d'une miscibilité limitée avec le point eutectique à environ 58 % carbonate de Na et 660°, et avec un point d'inflexion du liquidus à environ 46 % carbonate de Na et 740°. Les températures de fusion, trouvées pour les deux essais à la

Tab. 7. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$.

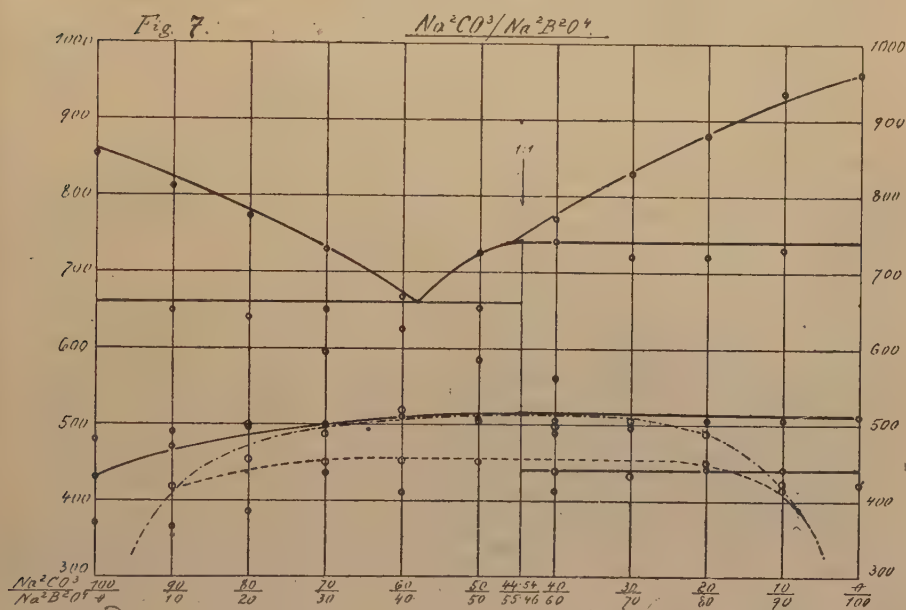
Groupe d'essais		2		3			
Série d'essais		1	2	1	2		
Quantité initiale des compos.		10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	g	
Perte par évaporat. des compos.		0.39	17.53	0.41	12.81	%	
Perte par évaporat. des séries		10.49	10.45	10.50	10.67	%	

Na ² CO ³		Relat.	Température						
Pour-cent			de fusion		de so-	de transformation			
en poids	moléculaires		obser-	correc-	corri-	lidi-	1	particulière	2
			vée	ture	gée	cation		retard	recal.
100.00	100.00	1 : 0	860	+0.0%	860	-	430		
90.00	91.81		808	+0.5%	812	650	490-470	418	418
80.00	83.28		766	+1.0%	774	640	495	454	499
70.00	74.40		718	+1.5%	729	650	500	450	486
61.63	66.67	2 : 1							
60.00	65.13		655	+2.0%	668	625	510	452	519
			707	+2.5%	725	650	510	452	502
50.00	55.46		743	-2.5%	725	655	505	450	510
44.54	50.00	1 : 1							
40.00	45.36		786	-2.0%	770	740	505-488	438	498
30.00	34.79		841	-1.5%	829	720	495	432	505
28.64	33.33	1 : 2							
20.00	23.74		888	-1.0%	879	720	505	449	488
10.00	12.15		940	-0.5%	935	730	505	414	422
0.00	0.00	1 : 1	960	-0.0%	960	-	510		440

concentration 50 %, n'étaient pas les mêmes; dont il fallait corriger les températures de fusion de toutes les concentrations étudiées. En outre ont été trouvées dans l'intervalle de concentration 100 à 44,54 % carbonate de Na une courbe de transformation convexe et dans l'intervalle de concentration 44,54 à 0 % deux courbes de transformation droites, puis dans l'intervalle de concentration complet une courbe de transformation convexe incomplète. La courbe gauche et la courbe supérieure droite se réunissent en un maximum commun à environ 44,54 % carbonate de Na et 515°. La courbe incomplète est dans l'intervalle de concentration d'environ 90 à 8 % carbonate de Na

une courbe double, dont la branche inférieure, pointillée dans le diagramme, relie les températures des retards à la transformation et la branche supérieure, représentée par un trait mixte, les températures de recalescence, les deux températures étant marquées par un cercle agrandi. Le maximum de la branche supérieure semble coïncider avec le maximum de la réunion de la courbe de gauche et de droite.

Les courbes de refroidissement montrent pour toutes les températures de fusion un point d'arrêt bref dans la plupart des cas. Aux con-



centrations 95 et 90% carbonate de Na il y a de très faibles surfusions, et de 20 à 0 % des surfusions de plus en plus fortes. Les températures de solidification et la plupart des températures de transformation ne sont marquées que par des points anguleux plus ou moins nets. Seulement les températures de la courbe de transformation incomplète sont caractérisées sur les courbes de refroidissement par un minimum suivi d'un maximum, formant un nœud de transformation très marqué.

Le tableau 7a donne les dimensions des nœuds de transformation obtenus dans les deux groupes d'essais 2 et 3. Les nœuds du groupe

d'essais 2 sont plus petits que ceux du groupe 3, parce que l'échelle de température utilisée était plus petite et par conséquent les courbes enregistrées moins larges. Les dimensions en étaient ramenées à une quantité commune de 10,0 gr., en tenant compte d'une perte globale par évaporation de 10 % dans chacune des deux séries d'essais. La mesure de l'aire était obtenue par la multiplication de l'intervalle latéral moyen corrigé par l'intervalle vertical du nœud. Ceci suppose que la hauteur des courbes de recalescence n'est pas influencée par la masse, qui agit uniquement sur les abscisses des nœuds. Cette hypothèse n'est certainement pas tout à fait juste et il est probable que la perte par évaporation des séries d'essais n'est pas maximum à la

Tab. 7 a.

Dimensions des nœuds de transformation
dans le système $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$.

Na ₂ CO ₃ Pour-cent en poids	Groupe d'essais 2				Groupe d'essais 3			
	Hauteur	Largeur	moyenne	mesure	Hauteur	Largeur	moyenne	mesure
	mesurée	mesurée	corrigée	de l'aire	mesurée	mesurée	corrigée	de l'aire
		mm		mm ²		mm		mm ²
90.00	0.50	4.00	3.68	1.84	0.00	2.50	2.30	0.00
85.00	2.00	7.50	6.57	13.15				
80.00	1.75	7.38	6.15	10.76	8.50	13.13	10.94	93.00
75.00	0.25	3.50	2.76	0.69				
70.00	2.25	8.63	6.43	14.46	6.75	15.00	11.17	75.39
65.00	3.75	9.50	6.64	24.91				
60.00	2.25	8.75	5.70	12.83	12.75	20.75	13.53	172.47
55.00	3.75	11.50	6.95	26.07				
50.00(1)	1.75	8.88	4.93	8.63	9.50	17.68	9.82	93.31
50.00(2)	2.25	9.88	5.49	12.35	11.75	20.38	11.32	133.04
45.00	5.75	15.38	9.30	53.47				
40.00	6.50	13.25	8.68	56.14	11.25	21.63	14.10	158.63
35.00	5.00	13.63	9.53	47.66				
30.00	7.50	10.25	7.63	57.24	14.25	27.00	20.10	286.48
25.00	9.75	11.63	9.19	89.57				
20.00	8.00	8.50	7.08	56.67	8.00	15.00	12.50	100.00
15.00	5.00	6.50	5.70	28.48				
10.00	1.50	4.00	3.68	5.51	1.75	7.50	6.89	12.06

concentration 50 %, mais à une autre concentration, on introduit donc dans les calculs des erreurs qui néanmoins ne semblent pas influencer notablement les résultats obtenus.

On peut constater en outre que :

1° L'aire entre la courbe de retard à la transformation et la courbe de recalescence est toujours plus grande que l'aire entre la courbe de recalescence et la courbe redescendante.

2° La hauteur et la largeur de la courbe de recalescence, puis l'intervalle latéral moyen corrigé et la mesure de l'aire ne varient pas d'une manière continue avec les concentrations.

3° Les valeurs obtenues pour la concentration 50 % ne concordent

pas et étaient toujours plus faibles pour la concentration 50 % étudiée dans la série d'essais 1 que pour celles étudiées dans la série d'essais 2.

4° On reconnaît en général une tendance à deux maxima vers les concentrations 60 et 30 % carbonate de Na. (Les valeurs maxima sont soulignées dans le tableau).

Il est à remarquer que ces dernières concentrations sont voisines des concentrations 61,63 et 28,64 % carbonate de Na, correspondant aux relations moléculaires 2 : 1 et 1 : 2. Dans le deuxième groupe d'essais ce fait n'est pas bien visible, mais dans les courbes du premier groupe d'essais, obtenues d'après la méthode graphique, et dans les courbes du système total : carbonate de Na / oxyde de B, dont les concentrations relatives étaient calculées en concentrations du système : carbonate de Na / métaborate de Na, il se présente à nouveau assez nettement.

Les masses refroidies étaient toujours cristallisées. Leur coloration était gris de cendre pour des fortes teneurs en carbonate de Na, et elle passait au blanc opale généralement un peu verdâtre ou jaunâtre, lorsqu'on se rapprochait du deuxième composant. Elles ne possédaient jamais qu'un faible éclat de cire.

La grandeur de la perte par évaporation, qui doit être expliquée surtout par une réaction entre les deux composants et par conséquent une expulsion de l'oxyde de C, confirme avec certitude la formation d'une combinaison dans ce système. S'il se forme la combinaison, correspondant à la relation moléculaire 2 : 1, il doit être substitué 25,58 % oxyde de C; la formation de la combinaison, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, exige la substitution de 18,49 % oxyde de C. et pour la formation de la combinaison correspondant à la relation moléculaire 1 : 2, il doit être substitué 11,89 % oxyde de C. S'il n'était formé aucune combinaison, c'est-à-dire s'il n'y avait aucune expulsion de l'oxyde de C, le mélange de concentration 50 % contiendrait 20,76 % oxyde de C.

Mais il y a eu à 50 % une perte globale par évaporation de 10,50 %. Ce nombre réduit de 0,50 % dû à la perte par évaporation ordinaire, le reste : 10,00 %, soit 2,00 gr. sur 20,00 gr., est dû au départ de l'oxyde de C. Par suite de la formation d'une des trois combinaisons mentionnées, à la concentration :

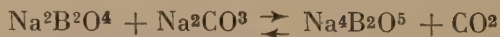
de la combinaison 2 : 1 seraient expulsés 7,67 % oxyde de C

—	1 : 1	—	11,09 %	—
—	1 : 2	—	14,27 %	—

Il résulte de cela que la combinaison 1 : 2 ne s'est pas formée, car il y a trop d'oxyde de C expulsé. Il y a donc seulement à prendre en considération les combinaisons 1 : 1 et 2 : 1. Comme la différence entre l'oxyde de C présent et expulsé pour la combinaison 1 : 1 est plus petite que pour la combinaison 2 : 1, et comme surtout la discontinuité du liquidus dans le diagramme se trouve tout proche de la combinaison 1 : 1, le plus probable est que seule cette combinaison s'est formée.

Il est vrai que l'emplacement de cette discontinuité à l'égard de la perte importante par évaporation d'un des composants ne s'accorde plus avec la concentration, pour laquelle elle est désignée dans le diagramme, et il fallait nécessairement réaliser une correction des concentrations. Mais comme l'emplacement de la concentration de la combinaison était calculé sans tenir compte de la perte par évaporation, le tracé du diagramme à l'aide de ces concentrations est donc justifié et se rapporte aux masses pesées au début et non aux masses finales.

Par conséquent on peut supposer qu'il y a à 44,54 % carbonate de Na, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, formation partielle de la combinaison : pyroborate de Na, qui d'après le diagramme se décompose avant d'atteindre sa température de fusion, le point d'inflexion du liquidus représentant ainsi un point de décomposition. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par synthèse et les résultats connus pour les silicates et les titanates. Il y a donc entre les composants et la combinaison formée un équilibre, représenté par la formule :



Néanmoins le diagramme est influencé par le fait qu'il y a aussi dans l'intervalle de concentration, où seule la nouvelle combinaison devait apparaître, du métaborate de Na et du carbonate de Na non transformés, et dans l'intervalle de concentration complet vraisemblablement une certaine quantité de l'oxyde de C en solution. Cette influence peut expliquer quelques irrégularités des températures intéressantes trouvées, qui ne peuvent être interprétées facilement. Le diagramme établi est donc seulement le diagramme d'un système inexact. La valeur de ces diverses influences ne se laisse pas apprécier pour pouvoir conclure au système exact : oxyde de Na / métaborate de Na. Néanmoins la preuve est faite, qu'avec de tels systèmes inexacts,

où un carbonate remplace l'oxyde alcalin, peut être établi un diagramme, qui permet, dans certaines limites, de résoudre la question de la formation par voie sèche d'une combinaison.

Il n'est pas facile de savoir, quel est le processus du phénomène qui se produit le long de la courbe de transformation aux recalcinescences. Une décomposition des cristaux mixtes n'est pas possible, car d'après le diagramme établi il n'y a pas de cristaux mixtes présents. L'hypothèse d'une décomposition des cristaux eutectiques est difficilement admissible. Aussi le tableau des dimensions des nœuds de transformation ne permet pas de résoudre cette question. Il est vraisemblable que ces effets thermiques sont en rapport avec la combinaison formée, ce que montre aussi la disposition du maximum de température de cette courbe de transformation.

D'après la formule d'équilibre la formation de la combinaison est restreinte à un certain intervalle de température. Avec l'abaissement de la température l'équilibre se déplace au profit du métaborate de Na et l'oxyde de Na est libéré. Il est donc vraisemblable que l'oxyde de Na réagit pendant la recalcinescence avec l'oxyde de C, partiellement retenu et dissout dans la masse, et le reste de l'oxyde de Na passe en solution dans la masse.

f) SYSTÈME 8 : MÉTABORATE DE SODIUM, BIBORATE DE SODIUM.

Samsoen (1926), en étudiant la dilatation des verres du système : oxyde de Na/oxyde de B, a trouvé pour deux concentrations du système : métaborate de Na/biborate de Na, des températures de transformation, qui sont marquées dans le diagramme par un carré.

D'après les tableau et figure 8 il s'agit d'une miscibilité limitée avec le point eutectique à environ 18 % métaborate de Na et 700°. Dans cette zone il est important de noter que la droite eutectique ne représente pas le solidus véritable. Cette courbe se trouve plutôt d'après les résultats obtenus à l'aide de l'agitateur à main aux environs de la température de solidification du biborate de Na. Elle est représentée dans le diagramme par une droite, quoique d'après les observations faites elle semble être un peu convexe vers le haut. Pour les concentrations comprises entre environ 32 à 0 % métaborate de Na le liquidus véritable ne s'accorde pas non plus avec la courbe déterminée d'après les effets thermiques, mais se trouve aussi d'après les observations visuelles de la marche de la fusion aux environs de la

Tab. 8.

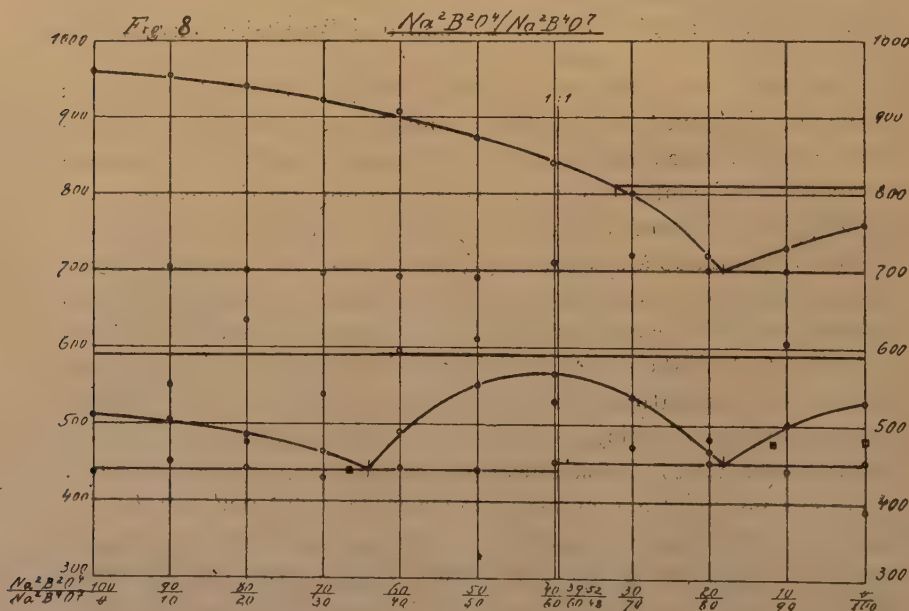
$\text{Na}^2\text{B}^2\text{O}^4/\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7$

Tab. 8.

Groupe d'essais		1		2		3		
Série d'essais		1	2	1	2	1	2	
Quantité initiale des compos.		10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	g %
Perte par évaporat. des compos.		17.60	1.85	16.65	1.60	12.51	1.31	%
Perte par évaporat. des séries		0.50	0.94	0.34	0.97	0.35	0.76	

$\text{Na}^2\text{B}^2\text{O}^4$		Relat.	Température						
Pour-cent			de fusion		de solidificat.		de transformation		
en poids	moléculaires		supér.	infér.	supér.	infér.	d'après Samsoen	trouvées ici	
								1	
								2	
100.00	100.00	1 : 0	960	—	—	—		510	440
90.00	93.23		954	—	704	env. 590		505	450
80.00	85.96		940	—	700	"		485-475	442
70.00	78.12		922	—	696	"		464	430
66.63	75.34						440		
60.00	69.66		906	—	692	"		490	442
50.00	60.48		873	—	690	"		550	440
40.00	50.50		840	—	710	"		565	450
39.52	50.00	1 : 1							
30.00	39.61		env. 810	800	720	"		535	470
20.00	27.67		"	720	700	"		465	450
11.75	16.92						475		
10.00	14.53			730?	700?	"		500	440
0.00	0.00	0 : 1	810	760	—	590	480	530	450

Température de fusion du biborate de Na. En outre deux courbes de transformation ont été trouvées. La courbe supérieure a un maximum à 39,52 % métaborate de Na et environ 565°, et deux points eutectiques à environ 64 % métaborate de Na et 440° et à environ 18 %



métaborate de Na et 450°. Il s'agit donc d'une transformation avec une miscibilité limitée des nouvelles modifications, qui forment une combinaison, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1. La courbe de transformation inférieure est formée par deux droites eutectiques.

Les courbes de refroidissement présentent un point d'arrêt de plus en plus court pour les températures de fusion de 100 à 35 % métaborate de Na, et de cette concentration jusqu'au point eutectique on a un point d'arrêt seulement pour les températures de fusion inférieures, c'est-à-dire pour les températures de cristallisation. Pour les températures de cristallisation depuis le point eutectique jusqu'à 0 % métaborate de Na, pour toutes les températures eutectiques et températures de transformation il n'y a que des points anguleux plus ou moins nets. Presque tous les points d'arrêt montrent des surfusions plus ou moins fortes, dont la grandeur décroît en général avec la longueur de l'arrêt. Dans la série d'essais 1 la surfusion est indiquée par un point de rebroussement ainsi que la plupart des extrémités des arrêts. Dans la série d'essais 2 elle est marquée par un minimum et les courbes forment des nœuds de transition.

Les solidifications semblent s'effectuer de 100 à 35 % métaborate de Na en masses cristallisées, de cette concentration au point eutectique en conglomerats, puis comme des verres. Mais lorsqu'on examine la courbe de solidification inférieure, il faut conclure, que les masses cristallisées sont aussi en vérité des conglomerats, toutefois la quantité du verre non cristallisé est si petite, qu'elles gardent l'apparence d'une masse cristallisée homogène. La coloration des masses cristallisées refroidies, d'abord d'un blanc de glace, passait au gris à environ 60 % métaborate de Na. De même les conglomerats paraissaient plus ou moins colorés en gris. Les verres étaient, comme la plupart du temps les autres produits de la solidification, d'une coloration légèrement verdâtre. Les masses cristallisées se distinguaient par un éclat de cire, les conglomerats par un assez faible éclat de verres.

Au bas du diagramme se forme à 39,53 % métaborate de Na, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, la combinaison : sesquiborate de Na. Cette combinaison n'existe pas à l'état liquide, mais seulement à l'état solide. Une particularité singulière de ce système réside dans le fait que la courbe de solidification véritable ne coïncide pas avec la droite eutectique, mais se trouve à une température assez inférieure. On doit conclure que la solidification s'effectue à deux températures

différentes. Le long de la courbe eutectique il y aurait la solidification des parties cristallisées, formant le mélange eutectique, et le long du solidus véritable la solidification des autres parties, ne participant pas à la formation du mélange eutectique et consistant principalement en biborate de Na. Ce composant pourrait aussi avoir dissout du métaborate de Na, ce qui serait très vraisemblable d'après le changement des propriétés physiques de la masse vitreuse. Le solidus en dessous de la droite eutectique explique aussi la partie du liquidus qui n'est pas en accord avec la courbe de fusion du mélange eutectique.

En ce qui concerne les températures de transformation trouvées par Samsoen, on voit qu'elles s'accordent assez bien avec la courbe de transformation inférieure.

g) SYSTÈME 13 : BIBORATE DE SODIUM, OXYDE DE BORE.

Ce système a déjà été étudié par Ponomarev (1914) d'après la méthode du gradient de la température de Tammann (1914). Les températures d'équilibre, indiquées dans le tableau suivant, donnent les valeurs moyennes, à savoir : en premier lieu celles qu'il a trouvées pendant l'échauffement comme des températures de fusion, et en second lieu celles qu'il a trouvées pendant le refroidissement comme des températures de solidification. Dans le diagramme seules les dernières sont marquées par une croix inclinée.

D'après Ponomarev les combinaisons plus acides que le biborate de Na et que le métasilicate de Na ne sont pas connues uniquement à cause de ce fait, que lorsque croît la teneur en acide, la capacité de cristallisation spontanée comme la vitesse linéaire de cristallisation des borates et des silicates diminuent fortement, et qu'on ne peut espérer leur formation que dans le cas, où les circonstances favorables accélèrent l'apparition des premiers centres de cristallisation. La méthode de Tammann, qui est à employer dans le cas de mélanges isotropes en surfusion, doit rendre possible la réalisation de telles conditions.

D'après Tammann (1903, p. 148) on arrive à déterminer dans l'intervalle du gradient de la température une température optima pour la production des premiers centres de cristallisation. Les températures doivent se trouver pour la plupart loin en dessous de la température de fusion et Tammann les nomme « températures du nombre maximum de noyaux ».

D'après Ponomarev cette température du nombre maximum de noyaux s'écarte de la température de fusion, quand croît la teneur en acide, et elle tombe dans le système présent dans l'intervalle de la consistance tenace. En même temps diminuent la capacité de cristallisation spontanée, c'est-à-dire le nombre des noyaux et, encore plus, la vitesse de cristallisation. Les cristaux produits doivent apparaître à proximité de la surface du mélange isotrope, ce qui montre que leur volume spécifique est plus grand. La croissance des cristaux doit cesser à la température d'équilibre entre les cristaux et la masse fondue. A ce moment la limite d'équilibre apparaît nettement et permet la mesure de la température d'équilibre, par exemple avec un couple thermo-électrique. Cette température correspond à la température de fusion. La limite d'équilibre serait atteinte d'autant plus vite que la température du nombre maximum de noyaux se trouverait proche de la température d'équilibre et que la vitesse de cristallisation serait plus grande.

Les études de Ponomarev s'étendaient seulement à l'intervalle de concentration 100 à 38,5 % biborate de Na, car au delà de 25 % biborate de Na la vitesse de cristallisation était déjà si faible, que la limite d'équilibre même après trois heures n'était encore pas atteinte et les noyaux ne pouvaient être aperçus qu'au microscope, quoique les cristaux fussent encore très bien développés dans le mélange à 10 % biborate de Na.

Le liquidus d'après Ponomarev montre deux maxima à environ 74,00 % biborate de Na et 694° et à environ 59,50 % biborate de Na et 783°, puis deux minima à environ 90,20 % biborate de Na et 580° et à environ 70,45 % biborate de Na et 658°. Aux maxima correspondent les combinaisons : tri et tétraborate. Ces combinaisons, cristallisant d'après Ponomarev de la même manière que le biborate de Na, doivent se solidifier de la masse isotrope sans intervalle de cristallisation et pourtant former entre elles des cristaux mixtes de telle sorte, qu'entre ces borates acides il y ait des séries continues de cristaux mixtes. Mais tous les cristaux formés doivent appartenir à une espèce de cristaux, qui se distingue par une double réfraction et un angle éteignant de 90°, puis ne montrent pas des inégalités dans les propriétés optiques, mais au contraire des variétés dans l'habitus.

Grenet (1898), comme suite à ses recherches sur la fusibilité des verres du système : oxyde de Na /oxyde de B, en fonction de la composition, a trouvé pour les concentrations analogues du système : bibo-

rate de Na/oxyde de B, des températures d'affaissement, et pour le tétraborate de Na, obtenu cristallisé, la température de fusion, toutes

Tab. 9.

Na²B⁴O₇/B₂O₃.

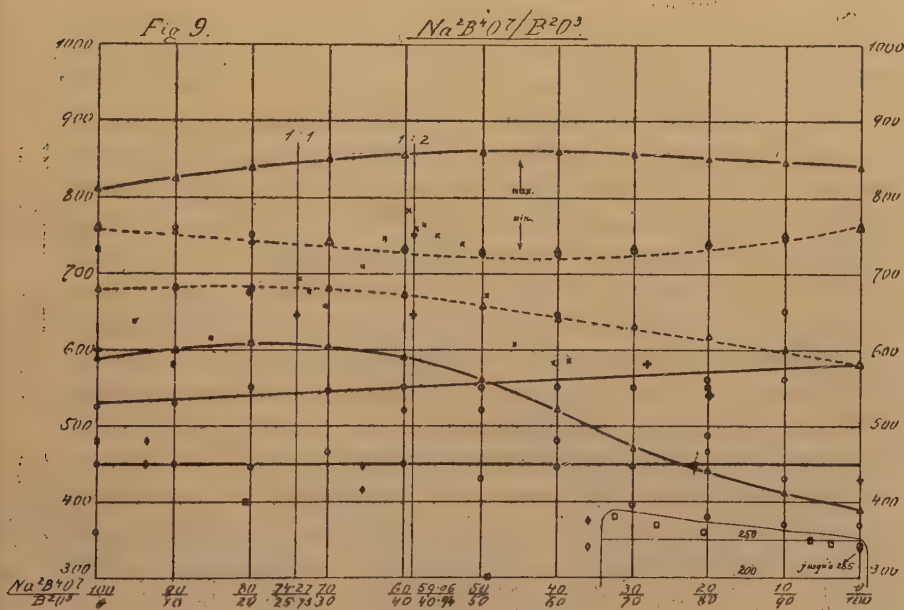
Groupe d'essais		1		3			
Série d'essais		1	2	1	2		
Quantité initiale des compos.		10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	g	
Perte par évaporat. des compos.		1.76	3.60	1.29	4.04	%	
Perte par évaporat. des séries		1.70	1.62	1.25	0.86	%	

Na ² B ⁴ O ⁷		Relat.	d'équil. d'après Fonomar	de fu- sion	limite de consistance		de so- lid.	Température de d'aff. de transformation					
Pour-cent					1	2		Gren.	d'après Tool V.	Sams.	-	ici	
en poids	moléculaires											1	2
100.00	100.00	1 : 0	732-730	810	760	680	590	600		480	760	530	450
95.10			637-630										
93.51	83.31								450-480				
90.20			580-574										
90.00	75.73			825	755	682	600				760	530	450
85.30			615- ?										
80.70	59.17									400			
80.30			674-672										
80.00	58.09			838	742	682	608				750	550	445
74.27	50.00	1 : 1						645					
74.00			694-688										
72.50			680-667										
70.45			658-655										
70.00	44.71			850	740	680	604				740	545	465
65.50			709- ?										
65.39	39.57								415-445				
62.50			746-739										
60.00	34.20			855	732	672	590				730	550	450
59.50			783-779										
59.06	33.33	1 : 2	750 Gr.					645					
58.50			760- ?										
57.50			764-754										
55.70			749-732										
52.50			719-719										
50.00	25.74			860	728	658	560				725	550	430
49.50			670-664										
49.03	25.00	1 : 3								300			
45.50			607-600										
41.91	20.00	1 : 4											
40.50			582-574										
40.00	18.77			860	730	640	522				725	550	445
38.50			585-579										
35.81	16.20								340-375				
32.29	13.41									280			
30.00	12.93			856	732	630	470				730	550	446
28.04	12.59							580					
26.78	11.25												
20.57	8.41									270			
20.00	7.97			850	740	615	440			260			
19.84	7.90							540			735	560/50	465
10.00	3.71			845	750	600	412				745	560	430
6.55	2.37									250			
3.80	1.35									245			
0.00	0.00	0 : 1		840	760	580	390	430	240-285	243	760	580	-

marquées dans le diagramme par une croix droite. Grenet explique que le tout, formé de tétraborate de Na, avait été obtenu par solidification absolument vitreuse, mais s'était dévitrifié avant de fondre.

Il a établi, comme précédemment Grenet et Chatenet (1896), que la fusibilité varie pour les systèmes des borates, comme pour ceux des silicates, dans le même sens avec la dilatation.

Tool et Valasek (1920) et Samsoen (1926), pendant leurs études sur les verres du système : oxyde de Na /oxyde de B, ont trouvé pour les concentrations analogues du système : biborate de Na /oxyde de B, des températures de transformation. Les premiers ont observé les températures qui sont marquées dans le diagramme par un carré, monté sur pointes, sur des effets thermiques pendant l'échauffement,



le dernier sur la dilatation, températures marquées dans le diagramme par un carré normal.

Les tableau et figure 9 donnent les résultats trouvés ici. D'après ces résultats on est en présence d'une série continue de verres, dont l'intervalle de fusion est le plus grand pour l'oxyde de B pur et le plus petit pour le biborate de Na pur. Le liquidus a été déterminé à l'aide d'observations visuelles de la marche de la fusion, les limites de consistances comme le solidus à l'aide de l'agitateur. En outre d'après les courbes enregistrées trois courbes du diagramme ont été trouvées. La

courbe supérieure a un minimum à environ 45 % biborate de Na et 720° et est d'accord avec la courbe de la température limite supérieure des consistances, donc se trouve complètement dans l'intervalle de fusion. Les deux autres courbes sont des courbes de transformation droites, dont la supérieure depuis environ 50 jusqu'à 0 % biborate de Na, et l'inférieure d'environ 24 jusqu'à 0 % biborate de Na tombent dans l'intervalle de fusion.

Les courbes de refroidissement ne présentent jamais que des points anguleux plus ou moins nets. Pour les températures du liquidus et solidus il n'y a pas de points anguleux, au contraire on en obtient pour les températures de la limite de consistances supérieure.

Les masses refroidies étaient en général des verres transparents, la plupart un peu jaunâtres ou verdâtres, et montraient un vif éclat. Presque toujours sur les parois et le fond du creuset il y avait des petits trous, causés par des bulles. La cristallisation se présentait dans la plupart des cas sous forme d'un brouillard blanc, partant de la paroi du creuset ou rarement de la soudure du couple thermo-électrique, et pénétrant plus ou moins loin dans la masse vitreuse. Parfois il y avait seulement des flocons (sphérolithes). Le brouillard était toujours le plus épais à proximité de la surface de la masse. Mais dans des cas nombreux la cristallisation avait lieu seulement pendant le réchauffement de la masse déjà refroidie, comme une dévitrification.

Le tableau 9a donne un aperçu des températures de cristallisation, observées pendant le refroidissement et le réchauffement dans les groupes d'essais 2 et 1, comme dans les essais de synthèses. Dans ce but les concentrations du système total : carbonate de Na /oxyde de B, étaient calculées en concentrations du système partiel : biborate de Na /oxyde de B. Dans le groupe d'essais 3 une cristallisation n'a jamais été observée ni pendant le refroidissement ni pendant le réchauffement. Cela tient en premier lieu à ce que le biborate de Na utilisé provenant d'une fourniture autre que dans les essais précédents et ayant apparemment moins de tendance à la cristallisation, en second lieu, que les échauffements étaient plus rapides.

Les chiffres, ajoutés entre parenthèses à côté des températures, désignent, pendant quelle détermination (refroidissement ou réchauffement) du même essai la cristallisation apparaissait. Là où il y a un point d'interrogation à la place de la température, la température d'apparition de la cristallisation n'était pas observée. Les températures soulignées tombent dans l'état solide de la masse, tandis que les

autres se trouvent dans l'intervalle de fusion, c'est-à-dire dans l'intervalle plastique.

Le tableau montre que les températures de cristallisation ne présentent aucune régularité, quoique les opérations aient toujours été faites dans des conditions presque identiques. Les températures de

Tab. 9 a. Cristallisations éventuelles des verres du système $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3$.

Na ² B ⁴ O ⁷		Relat	Groupe d'essais 2		Groupe d'essais 1		
Pour-cent			Système Na ² B ⁴ O ⁷ /B ² O ³		Système Na ² CO ³ /B ² O ³		Synthèses
en poids	moléculaires		refroid.	réchauff.	refroid.	réchauff.	refroid. réchauff.
100.00	100.00	1 : 0	750(1)		730(1) ? (3)		
95.00	86.81		567(1)	588(1)			
93.56	83.42				610(1) 635(2)	640(1)	
90.00	75.73		? (2)	? (2)			
85.00	66.26		651(1)	578(1)			
80.00	58.09			704(1)			
79.53	57.38						
75.00	50.97			651(1)			
74.27	50.00	1 : 1		693(1)	? (4) ? (5)	588(1) 562(3)	556(1)
70.00	44.71			641(1)			
65.99	40.20				651(3)	609(1)	
65.00	39.16			641(1)			
60.00	34.20			625(1)			
59.06	33.33	1 : 2		609(1)	751(1) ? (2)	683(1)	619(1) 525(2)
						809(4)	714(3)
55.00	29.75			641(1)			
53.41	28.43				? (2) 562(3) ? (4)	668(1)	
50.00	25.74			? (1)	562(1)		
49.03	25.00	1 : 3			646(1) 709(2)	630(2)	630(2)
45.00	22.09						
41.91	20.00	1 : 4		? (1)	494(1)	514(1)	662(2) 693(3)
41.85	19.96						
40.00	18.77			635(1)			
35.00	15.73						
33.21	14.70						
30.00	12.93						
25.00	10.35			578(1)			
23.52	9.63				635(1) ? (5) 572(6)		
20.00	7.97						
15.00	5.76						
12.53	4.73						
10.00	3.71						
5.00	1.79						
0.00	0.00	0 : 1					

cristallisation du refroidissement et du réchauffement d'un et du même groupe d'essais ne concordent pas assez bien, et celles obtenues dans les deux groupes d'essais concordent encore moins. Même les différentes déterminations d'un même essai présentent des écarts

remarquables. On peut donc conclure que ce n'est pas seulement la vitesse de variation de la température, qui fournit les conditions les plus favorables à l'apparition d'une cristallisation dans les verres, mais encore d'autres circonstances.

L'étude de ce système à l'aide de l'analyse thermique, complétée par la mesure des consistances de l'état plastique et l'observation des températures de cristallisation, quand elles existent, ne permet nullement d'affirmer, que se forment aux concentrations 74,27, 59,06, 49,03 et 41,91 % biborate de Na les combinaisons, correspondant aux relations moléculaires 1 : 1 à 1 : 4. Les résultats, obtenus par Ponomarev, ne peuvent donc être confirmés ici. Il affirme, avoir trouvé sur une courbe de refroidissement pour la température de fusion du biborate de Na un arrêt de 14 min. après une surfusion de 40° et 6 min. D'après les expériences faites ici ce phénomène doit être considéré comme invraisemblable. Il s'agit peut-être de secondes.

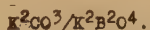
Les températures de transformation trouvées par Tool et Valasek et par Samsoen, ne concordent pas complètement entre elles et encore moins avec les températures de transformation trouvées ici. La dernière discordance est moins considérable pour les températures de transformation de Tool et Valasek, qui se trouvent en général à des températures plus élevées que celles de Samsoen. Sauf les températures de transformation des concentrations riches en biborate de Na, les températures de transformation des recherches antérieures se trouvent à des températures beaucoup inférieures à celles trouvées ici. Mais on n'a pas étudié ici l'intervalle de ces températures inférieures.

D'autre part les températures d'affaissement de Grenet se trouvent à des températures assez supérieures à la température de solidification, c'est-à-dire qu'elles s'approchent de la température limite inférieure des consistances. Les écarts s'expliquent par le mode de détermination. Néanmoins il est visible, que la trace de la courbe d'affaissement de Grenet se trouve en général orientée dans le même sens que la courbe de solidification établie ici. La température de fusion du tétraborate de Na, indiquée par Grenet, concorde avec celles déterminées pour les concentrations voisines par Ponomarev.

h) SYSTÈME 2 : CARBONATE DE POTASSIUM,
MÉTABORATE DE POTASSIUM.

D'après les tableau et figure 10 il s'agit, comme dans le système 3, d'une miscibilité limitée avec le point eutectique à environ 74 % carbonate de K et 800°, et avec un point d'inflexion du liquidus à environ 48 % carbonate de K et 850°. Les températures de fusion obtenues dans les deux séries d'essais, n'étant pas en accord aux concentrations 50 %, ont été corrigées. En outre ont été trouvées dans

Tab. 10.



Groupe d'essais		1		2		3		g %
Série d'essais		1		2		1		
Quantité initiale des compos.		10.0000		10.0000		10.0000		%
Perte par évaporat.des compos.		0.34		18.23		0.29		
Perte par évaporat.des séries		5.59		5.64		5.59		%
K ² CO ³		de fusion		Température		de transformation		
Four-cent		Relat.		de fusion		de transformation		
en poids		moléculaires		observée		de solidi-		
				correc-		fication		
				tion		1		
						particu-		
						lière		
						2		
100.00	100.00	1 : 0	896	+0.0%	896	-	410	-
90.00	91.45		864	+0.2%	866	790	450-410	330
80.00	82.79		830	+0.4%	833	800	470	405-375
70.00	73.49		814	+0.6%	819	800	500	440
62.74	66.67	2 : 1						
60.00	64.06		834	+0.8%	840	800	510	450
			836	+1.0%	844	800	520	430
50.00	55.46		852	-1.0%	844	800	520	450
45.70	50.00	1 : 1						
40.00	44.20		882	-0.8%	875	850	505	440
30.00	33.74		905	-0.6%	900	820	500	415
29.62	33.33	1 : 2						
20.00	22.90		922	-0.4%	918	850	490	-
10.00	11.66		935	-0.2%	933	855	480	-
0.00	0.00	0 : 1	940	-0.0%	940	-	480	-

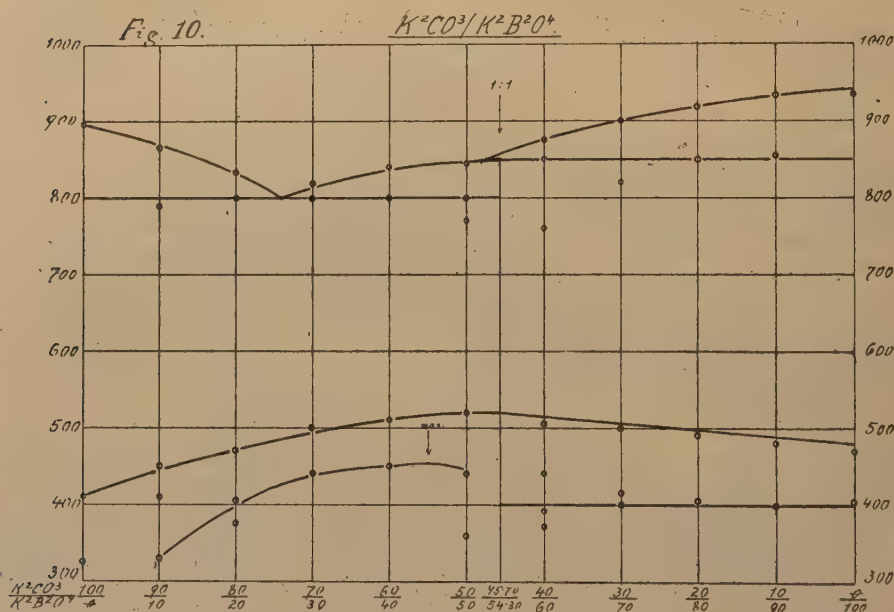
l'intervalle de concentration 100 à 45,70 % carbonate de K une courbe de transformation convexe, et dans l'intervalle de concentration 45,70 à 0 % carbonate de K deux courbes de transformation droites; puis dans l'intervalle de concentration complet une courbe de transformation incomplète avec un maximum à environ 55 % carbonate de K et 455°. La courbe gauche et la courbe supérieure droite se réunissent en un maximum commun, situé apparemment à 45,70 % carbonate de K et 520°.

Les courbes de refroidissement présentent pour toutes les températures de fusion un point d'arrêt généralement court, mais pour toutes les températures de solidification et températures de transfor-

imation seulement des points anguleux plus ou moins nets. De 100 à 85 % carbonate de K il n'y a aucune surfusion, de 80 à 30 seulement des surfusions très faibles, et de 25 à 0 des surfusions plus fortes.

Les masses refroidies, toujours cristallisées, étaient, aux faibles concentrations du métaborate de K, colorées en bleu de façon assez intense, puis passaient par un bleu-vert jusqu'à devenir d'un vert toujours plus faible, lorsqu'on se rapprochait du métaborate de K pur. Parfois un éclat de cire, généralement faible, était visible.

Comme dans le système 3 une partie de l'oxyde de C, d'ailleurs plus



faible, du carbonate de K est expulsée, ce qui laisse présager ici aussi la formation d'une combinaison. Cela va être encore confirmé par la coloration des mélanges. Tandis que les fusions pures de carbonate de K montrent une coloration rouge ou brune, et celles de métaborate de K ne montrent aucune coloration, les mélanges de ces deux composants se distinguent par une coloration bleu-vert, qui ne peut être expliquée, que par la participation d'une combinaison nouvelle.

Correspondant à la formation d'une combinaison 2 : 1, il devait être substitué 19,98 % oxyde de C, d'une combinaison 1 : 1, 14, 55 % oxyde de C et d'une combinaison 1 : 2, 9,43 % oxyde de C. Si aucune

combinaison ne se formait, le mélange à 50 % contiendrait 15,92 % oxyde de C. Mais il y a en effet à cette concentration une perte globale par évaporation de 5,50 %. Quand on réduit cette perte totale de 0,50 % pour l'évaporation ordinaire et suppose que les 5,00 % restant (1,00 gr. sur 20,00 gr.) appartiennent à l'oxyde de C expulsé par suite de la formation d'une des trois combinaisons mentionnées, à la concentration :

de la combinaison 2 : 1 seraient expulsés	3,73 % oxyde de C
— 1 : 1 —	5,43 % —
— 1 : 2 —	7,04 % —

La différence entre l'oxyde de C présent et expulsé est la plus petite pour la combinaison 1 : 2, aussi la formation de cette combinaison semble la plus vraisemblable. Mais comme la discontinuité du liquidus dans le diagramme se trouve à proximité de la concentration de la combinaison 1 : 1, par analogie avec le système 3 on peut supposer, que, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, la combinaison : pyroborate de K, ne se forme que partiellement à 45,70 % carbonate de K. D'après le diagramme, cette combinaison se décompose avant d'atteindre sa température de fusion, le point d'inflexion du liquidus est donc un point de décomposition. Il y aurait un équilibre analogue à celui du système 3.

Ceci confirme encore plus nettement le fait déjà énoncé que les systèmes des borates de K ne sont pas identiques aux systèmes des silicates et titanates de K, et on peut supposer que les considérations développées pour le système 3, sont valables pour le système 2. Néanmoins le maximum de la courbe de transformation incomplète ne se trouve pas ici à la concentration 1 : 1. Ce qui surprend dans ce système, c'est le fait que la perte par évaporation est beaucoup plus petite que dans le système 3, et que les courbes de refroidissement ne présentent pas de nœuds de transformation. Ces faits, ainsi que la faible inclinaison du liquidus au voisinage de la discontinuité s'expliquent par la formation d'une faible quantité de la nouvelle combinaison. On peut supposer que la perte par évaporation est si faible par suite d'une dissolution de l'oxyde de C plus grande que dans le système 3. On pourrait aussi admettre qu'il n'y a pas une formation des nœuds de transformation, parce que l'oxyde de C nécessaire pour la reconstitution du carbonate de K après la décomposition du pyroborate de K

en oxyde de K et métaborate de K serait plus facilement cédé par la solution solide que dans le système 3.

i) SYSTÈME 7 : MÉTABORATE DE POTASSIUM,
BIBORATE DE POTASSIUM.

D'après les tableau et figure 11 il s'agit, comme pour le système 8, d'une miscibilité limitée avec le point eutectique à environ 14 % métaborate de K et 720°. Comme dans ce système, le solidus véritable se trouve environ à la température de solidification du biborate de K et le liquidus aux environs de la température de fusion de ce com-

Tab. 11.

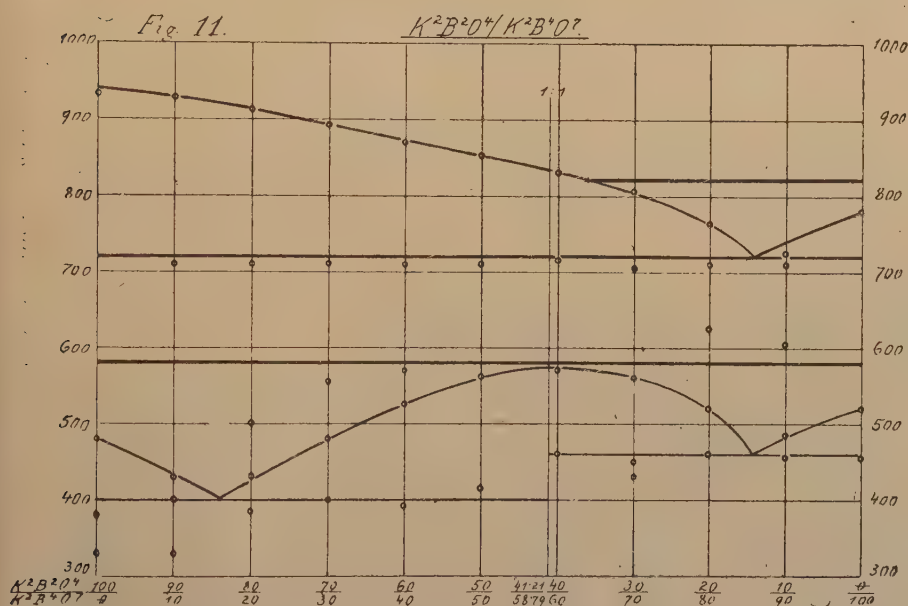
$K_2B_2O_4/K_2B_4O_7$.

Groupe d'essais		2		3		g %
Série d'essais		1	2	1	2	
Quantité initiale des compos.		10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	
Perte par évaporat. des compos.		17.67	11.33	17.32	13.21	
Perte par évaporat. des séries		1.14	1.62	1.21	1.55	
$K_2B_2O_4$		de fusion		Température de solidification		de transformation
Pour-cent	Relat.	supérieure	inférieure	supérieure	inférieure	
en poids	moléculaires					1 2
100.00	100.00	1 : 0	940	-	-	480 400
90.00	92.77		928	-	710	env. 580 430 400
80.00	85.09		912	-	710	" 430 385
70.00	76.90		892	-	710	" 480 400
60.00	68.15		870	-	710	" 525 392
50.00	58.79		856	-	710	" 563 415
41.21	50.00	1 : 1				
40.00	48.74		830	-	715	" 570 460
30.00	37.94		env. 820	806	705	" 560 450-430
20.00	26.28		"	763	710	" 520 460
10.00	13.68		"	725	710	" 485 455
0.00	0.00	0 : 1	820	780	-	580 520 460

posant depuis 36 jusqu'à 0 % métaborate de K. En outre deux courbes de transformation ont été trouvées. La supérieure présente un maximum à 41,21 % métaborate de K et environ 575°, puis deux points eutectiques à environ 84 % métaborate de K et 400°, et à environ 14 % métaborate de K et 460°. Il s'agit donc d'une transformation avec une miscibilité limitée avec la formation d'une combinaison, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1. La courbe de transformation inférieure est donc constituée par deux droites eutectiques.

Les courbes de refroidissement montrent un point d'arrêt de longueur décroissante pour les températures de fusion de 100 jusqu'à 40 % métaborate de K, et de là jusqu'à 10 % métaborate de K seulement pour les températures de cristallisation. A part ces arrêts il n'y

à pour les températures de cristallisation de 10 jusqu'à 0 % métaborate de K, comme pour les températures eutectiques et températures de transformation, que des points anguleux plus ou moins nets. Presque tous les arrêts montrent de petites surfusions. De 100 à 60 % métaborate de K les points de rebroussement, dus aux surfusions, sont nets, d'ici jusqu'à 10 % métaborate de K ils sont un peu arrondis, formant des nœuds de transition. Tandis qu'à 15 % métaborate de K le nœud est si petit qu'il représente à peine un arrêt, et qu'à 5 % métaborate de K il n'y a aucun arrêt, à la concentration 10 % méta-



borate de K dans le groupe d'essais 2 le nœud de la courbe est remarquablement grand.

Les solidifications semblent s'effectuer de 100 jusqu'à 40 % métaborate de K en masses cristallines, de là jusqu'au point eutectique en conglomérats, au delà comme des verres. La coloration blanc de glace des masses cristallines aux faibles concentrations en biborate de K, passait à environ 50 % au gris. Les conglomérats montraient aussi une coloration grise. Les troubles des verres étaient d'un blanc laiteux. Les verres étaient un peu verdâtres, comme la plupart des autres produits de la solidification. A 10 % métaborate de K la masse

présentait un trouble, partant de la paroi du creuset et avançant assez loin, tandis qu'à 5 % métaborate de K apparaissaient seulement des flocons épais pénétrant vers le dedans de la masse vitreuse. Les masses cristallisées se distinguaient par un éclat de cire, les conglo-mérats par un faible éclat de verres.

Par analogie avec le système 8 on peut supposer qu'à l'état solide il se forme pour la concentration 41,21 % métaborate de K correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, la combinaison : sesquiborate de K. En ce qui concerne le liquidus et le solidus véritables, les consi-dérations développées pour le système 8, sont valables ici.

j) SYSTÈME 12 : BIBORATE DE POTASSIUM OXYDE DE BORE.

D'après les tableau et figure 12 il s'agit, comme dans le système 13, d'une série continue de verres, dont l'intervalle de fusion maximum est à 0 % et le plus petit à 100 % biborate de K. Le liquidus a été

Tab. 12.



Groupe d'essais		3		g %
Série d'essais		1	2	
Quantité initiale des compos.		10.0000	10.0000	
Perte par évaporat. des compos.		12.07	3.89	
Perte par évaporat. des séries		1.20	1.09	

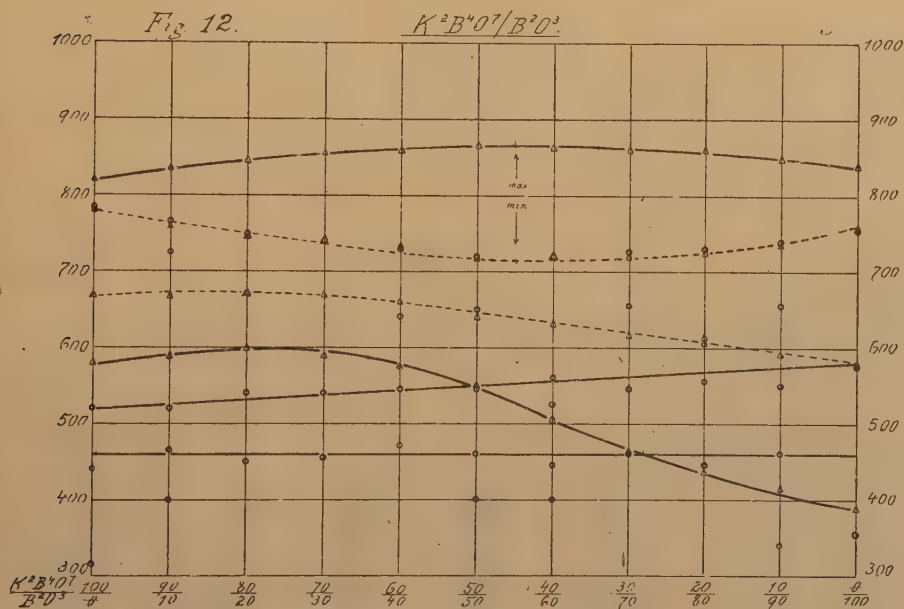
$K^2B^4O^7$		Relat.	de fu- sion	Température				
Pour-cent				lim. de consist.		de soli- difica- tion	de transformation	
en poids	moléculaires			1	2		-	1
100.00	100.00	1 : 0	820	780	670	580	780	520 460
90.00	72.90		835	760	668	590	765	520 465
80.00	54.45		846	748	672	598	750	540 450
70.00	41.08		855	740	670	590	740	540 455
60.00	30.96		860	734	662	575	730	545 470
50.00	23.01		866	718	642	550	720	545 460
40.00	20.92		864	720	632	505	720	560-525 445
30.00	11.35		860	720	618	464	725	545 460
20.00	5.75		860	726	614	438	730	555 445
10.00	3.21		850	736	592	416	740	550 460
0.00	0.00	0 : 1	840	760	580	390	760	580 -

déterminé par l'observation de la marche de la fusion, les limites de consistances, comme le solidus, à l'aide de l'agitateur-viscosimètre. En outre, à l'aide des courbes enregistrées, trois courbes du diagramme ont été trouvées. La courbe supérieure a un minimum à environ 45 % biborate de K et 715°, et concorde avec la courbe de la température limite supérieure des consistances, se trouvant ainsi complètement dans l'intervalle de fusion. Les deux autres courbes sont des courbes de transformation droites, qui tombent dans l'intervalle de fusion

la supérieure d'environ 50 jusqu'à 0 % biborate de K, et l'inférieure d'environ 28 jusqu'à 0 % biborate de K.

Les courbes de refroidissement ne présentent jamais que des points anguleux plus ou moins nets. Pour les températures du liquidus et solidus il n'y a pas de points anguleux, mais il y en a pour les températures limites de consistances 1.

Pendant les solidifications presque toujours il y a eu cristallisation dans la série d'essais 1 ainsi qu'à la concentration 50 % de la série d'essais 2. Mais comme pendant ces solidifications il fallait observer



et la rotation de l'agitateur et l'aiguille du galvanomètre indicateur, les températures de commencement de cristallisation ne pouvaient être mesurées.

Dans les cas où n'y a eu aucune cristallisation, les masses refroidies étaient constituées par un verre clair, très souvent un peu jaunâtre ou verdâtre, d'un vif éclat. Les cristallisations formaient généralement un trouble, dont l'étendue diminuait, lorsqu'on se rapprochait de la concentration 50 %. Les cristallisations se produisaient principalement au centre de la masse. De 70 jusqu'à 40 % biborate de K dans

l'intérieur de la masse généralement étaient observées plusieurs cavités, plus ou moins grandes. Il y a toujours eu des petits trous contre la paroi et au fond du creuset. Les verres qui ne cristallisaient pas pendant le refroidissement, n'ont jamais cristallisé pendant le réchauffement.

L'étude de ce système ne donne aucune preuve de la formation des combinaisons correspondant aux relations moléculaires 1 : 1 à 1 : 4.

**k) SYSTÈME 4 : CARBONATE DE POTASSIUM.
MÉTABORATE DE SODIUM.**

D'après les tableau et figure 13 il s'agit d'une miscibilité limitée avec un maximum à 51,15 % carbonate de K et environ 730°, et deux points eutectiques à environ 78 % carbonate de K et 710°, puis à environ 34 % carbonate de K et 700°. En outre ont été trouvée

Tab. 13. $K^2CO^3/Na^2B^2O^4$.

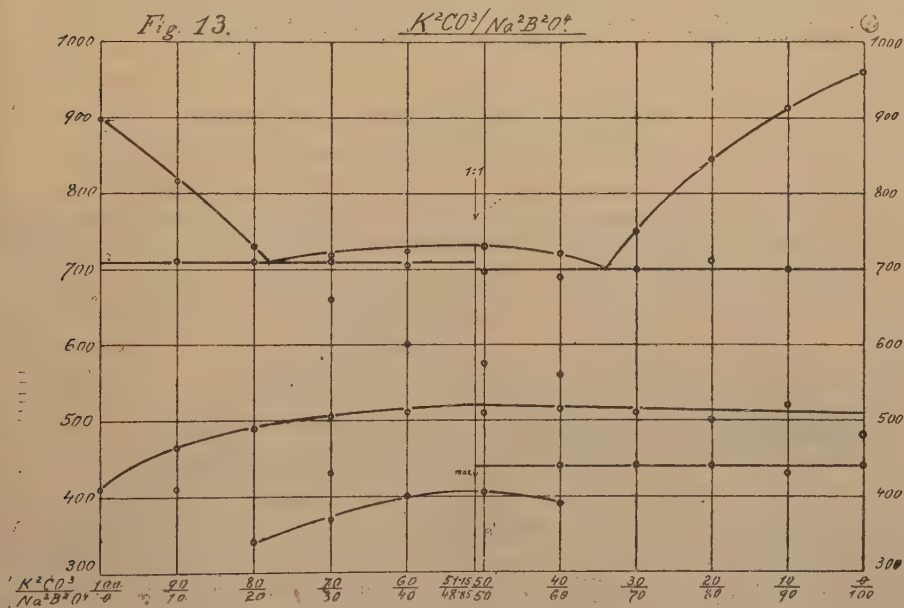
Groupe d'essais		2		3		
Série d'essais		1	2	1	2	
Quantité initiale des compos.		10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	g
Perte par évaporat. des compos.		0.47	16.77	0.31	13.87	%
Perte par évaporat. des séries		3.34	3.40	3.40	3.47	%

K ² CO ³		Relat.	Température			
Pour-cent			de fusion	de solidif.	de transformation	
en poids	moléculaires				1	2
100.00	100.00	1 : 0	896	-	410	-
90.00	89.58		816	710	465	-
80.00	79.26		730	710	490	340
70.00	69.03		719	710	505	370
60.00	58.97		724	705	510	400
51.15	50.00	1 : 1				
50.00	48.85		730	698	510	?
40.00	38.90		720	690	515	405
30.00	29.04		750	700	510	440
20.00	19.28		845	710	500	440
10.00	9.59		912	700	520	430
0.00	0.00	0 : 1	960	-	510	440

dans l'intervalle de concentration 100 à 51,15 % carbonate de K une courbe de transformation convexe et dans l'intervalle de concentration 51,15 à 0 % carbonate de K deux courbes de transformation droites, puis dans tout l'intervalle des concentrations une courbe de transformation incomplète avec un maximum à environ 51 % carbonate de K et 406°. La courbe gauche et la courbe supérieure droite se réunissent en un maximum commun à 51,15 % carbonate de K et environ 520°.

Les courbes de refroidissement montrent pour toutes les températures de fusion des points d'arrêt, pour les températures eutectiques et les températures de transformation des points anguleux, plus ou moins nets. Dans la série d'essais 2 seulement étaient observées de très faibles surfusions, qui croissent, lorsque diminue la teneur en carbonate de K.

Les masses refroidies, toujours cristallisées, étaient au voisinage de 100 % carbonate de K colorées en jaune-verdâtre, puis devenaient de plus en plus jaune de telle sorte qu'aux concentrations moyennes



apparaissait une coloration orange. Lorsqu'en se rapprochait de 0 % métaborate de Na, la coloration redevenait jaune et se teintait de vert au voisinage de cette concentration. Parfois un éclat de cire plus ou moins vif était visible.

Lorsqu'on examine la perte par évaporation, qui, après une réduction approchée, répondant à l'évaporation ordinaire, s'élève à 3 % et est considérablement plus faible que dans les systèmes 2 et 3, lorsqu'on examine en outre la coloration des produits de la solidification, ici aussi on peut conclure à la formation partielle d'une combinaison. Le diagramme montre indubitablement, que cette combinaison se

forme pour la concentration 51,15 % carbonate de K, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, et qu'elle est donc la combinaison double : pyroborate de K/Na. Le maximum extrêmement plat indique une dissociation très forte et démontre le caractère instable de la combinaison.

Le diagramme trouvé ici confirme que dans les systèmes 2 et 3 se forment seulement les combinaisons correspondant à la relation moléculaire 1 : 1. Les températures intéressantes, trouvées en dessous de la courbe eutectique, et qui sont ici très nettes, indiquent vraisemblablement la trace de la véritable solidification, due aux causes mentionnées au système 3. La courbe de transformation incomplète représente bien la même situation qu'aux systèmes 2 et 3.

1) SYSTÈME 5.: MÉTABORATE DE POTASSIUM,
CARBONATE DE SODIUM.

D'après les tableau et figure 14 il s'agit, comme dans les systèmes 2 et 3, d'une miscibilité limitée avec le point eutectique à environ 36 % métaborate de K et 610°, et un point d'inflexion du liquidus à environ

Tab. 14.

$K^2B^2O^4/Na^2CO^3$.

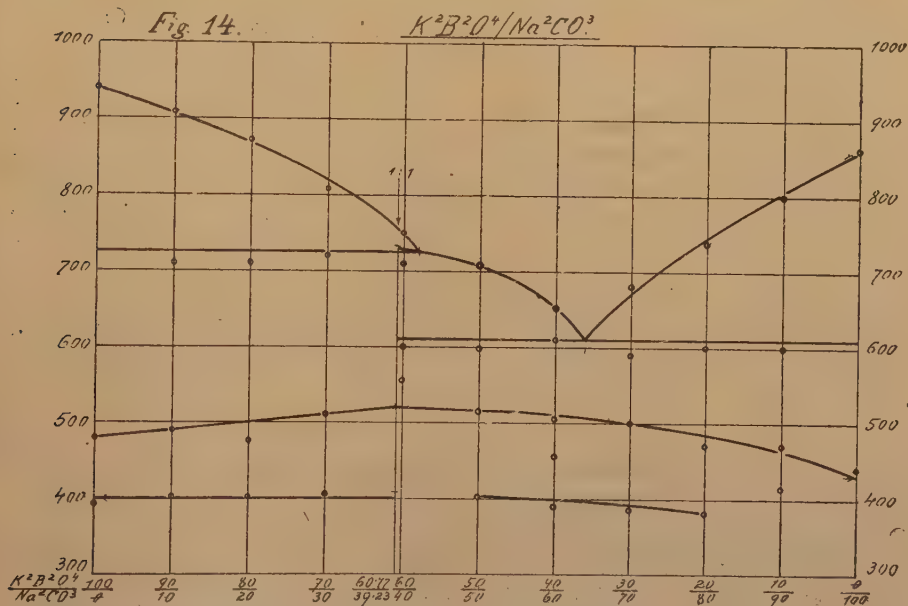
Groupe d'essais			2		3		g %
Série d'essais			1	2	1	2	
Quantité initiale des compos.			10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	
Perte par évaporat. des compos.			18.31	0.37	14.51	0.37	
Perte par évaporat. des séries			5.34	6.82	5.73	6.45	

K ² B ² O ⁴		Relat.	Température				
Pour-cent			de fusion	de solidif.	de transformation		particulière
en poids	moléculaires				1	2	
100.00	100.00	1 : 0	940	-	480	400	-
90.00	85.32		908	710	490	402	-
80.00	72.09		872	710	475	402	-
70.00	60.10		808	720	510	405	-
60.77	50.00	1 : 1					
60.00	49.20		750	710/600	?	-	?
50.00	39.23		708	598	515	-	402
40.00	30.09		652	610	505-455	-	390
30.00	21.67		680	590	500	-	385
20.00	13.90		738	600	470	-	380
10.00	6.69		800	600	470-414	-	?
0.00	0.00	0 : 1	860	-	430	-	-

58 % métaborate de K et 725°. En outre ont été trouvées dans l'intervalle de concentration 100 à 60,77 % métaborate de K deux courbes de transformation droites et dans l'intervalle de concentration 60,77 à 0 % métaborate de K une courbe de transformation convexe, puis

une courbe de transformation incomplète. La courbe supérieure gauche et la courbe supérieure droite se réunissent en un maximum commun à 60,77 % carbonate de K et environ 520°. Quoique les températures intéressantes des concentrations 50 % (séries d'essais 1 et 2), y comprises les températures de fusion, soient concordantes, les pertes par évaporation des deux séries de ce système ne le sont pas.

Les courbes de refroidissement montrent pour toutes les températures de fusion un point d'arrêt généralement court, pour les températures de solidification et températures de transformation seulement des points anguleux plus ou moins nets. Toujours étaient observées de faibles surfusions, qui provoquaient très souvent sur les courbes la formation de nœuds de transition.



Les masses refroidies et toujours cristallisées, qui au voisinage de 100 % métaborate de K étaient encore assez blanches, passaient bientôt au jaune clair. De 50 jusqu'à 40 % métaborate de K elles étaient grises, pour redevenir blanches vers 0 % métaborate de K. Dans la série d'essais 1 elles présentaient un faible éclat de soie, dans la série 2 un faible éclat de cire.

Si la combinaison double, trouvée dans le système 4, existe réelle-

ment, elle doit se former dans ce système. En outre, si aucune erreur n'a été commise dans les deux systèmes, les températures intéressantes, trouvées pour les concentrations, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, doivent coïncider. C'est ce qui a lieu. La courbe de transformation incomplète est située de telle sorte que son prolongement passe à la concentration 1 : 1 par la température de la courbe incomplète du système 4.

Donc d'après le diagramme il se forme aussi ici à 60,77 % métaborate de K, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, la combinaison double : pyroborate de K/Na. Mais ici on voit que cette combinaison se décompose avant d'atteindre sa température de fusion, ce qui est d'accord avec le maximum présenté par la courbe au point correspondant à cette combinaison, dans le système 4 comme dans celui-ci. L'inexactitude présentée par ces deux systèmes, pourrait expliquer, que les températures de fusion indiquées par les deux systèmes à la concentration de la combinaison, ne coïncident pas parfaitement. La perte par évaporation qui, après la réduction de la perte probable, due à l'évaporation ordinaire, s'élève à une valeur moyenne de deux séries d'essais de 5,50 % environ et qui est donc plus grande qu'au système 4 et même qu'au système 2, prouve d'autre part, que cette combinaison ne se forme que partiellement. Le désaccord des pertes par évaporation des deux séries d'essais peut s'expliquer par le fait qu'ici la concentration du maximum de substitution de l'oxyde de C est beaucoup plus éloignée de la concentration 50 %, qu'aux systèmes 2, 3 et 4.

m) SYSTÈME 9 : MÉTABORATE DE POTASSIUM,
BIBORATE DE SODIUM.

D'après les tableau et figure 15 il s'agit, comme aux systèmes 7 et 8, d'une miscibilité limitée avec le point eutectique à environ 40 % métaborate de K et 680°. Comme aux systèmes 7 et 8 le solidus véritable semble se trouver à la température de solidification et le liquidus d'environ 68 % jusqu'à 0 % métaborate de K à la température de fusion du biborate de Na. En outre deux courbes de transformation ont été trouvées. La supérieure a un maximum à 44,84 % métaborate de K et environ 550°, puis deux points eutectiques à environ 78 % métaborate de K et 400°, et à environ 24 % métaborate de K et 450°. Il s'agit donc aussi ici d'une combinaison correspondant

Tab. 15.

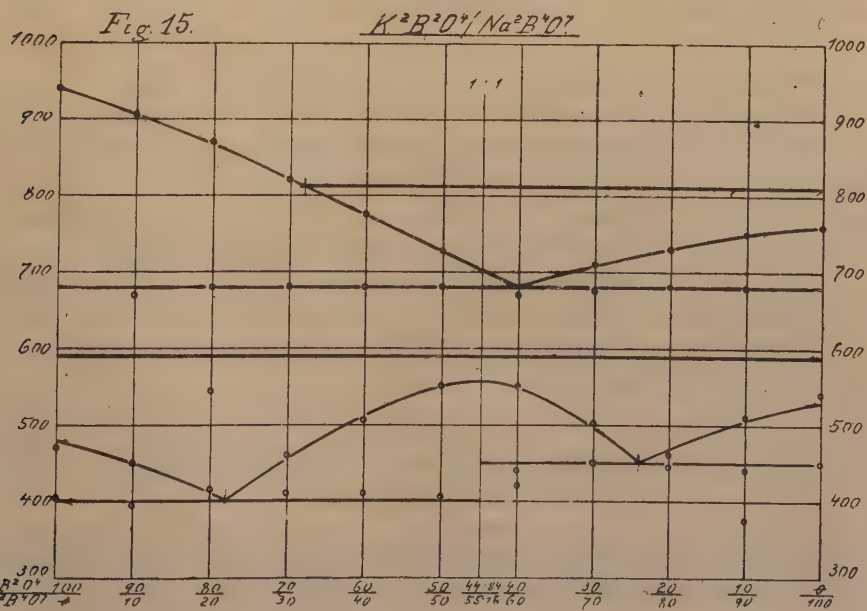


Groupe d'essais		1		2		3		%	
Série d'essais		1		2		1			2
Quantité initiale des compos.		10.0000		10.0000		10.0000		10.0000	
Perte par évaporat. des compos.		17.67		1.54		15.76		1.43	
Perte par évaporat. des séries		0.44		1.22		0.37		1.12	

K ² B ² O ⁴		Relat.	Température						
			de fusion		de solidification		de transformation		
Pour-cent		en poids	moléculaires	supérieure	inférieure	supérieure	inférieure	1	2
100.00	100.00	1 : 0	940	-	-	-	-	480	400
90.00	91.72		905	-	670	env. 580-90	-	450	395
80.00	83.11		870	-	680	"	-	415	?
70.00	74.16		820	-	680	"	-	460	410
60.00	61.93		env. 810	775	680	"	-	505	410
50.00	55.16		"	728	680	"	-	550	405
44.84	50.00	1 : 1							
40.00	45.06		"	670	670	"	-	550	440-420
30.00	34.52		"	710	675	"	-	502	450?
20.00	23.52		"	730?	680?	"	-	460	445
10.00	12.02		"	750?	680?	"	-	510	440?
0.00	0.00	0 : 1	810	760	-	590	-	530	450

à la relation moléculaire 1 : 1. La courbe de transformation inférieure est composée de deux droites eutectiques.

Les courbes de refroidissement montrent de 100 jusqu'à 70 % métaborate de K, et de là jusqu'à 50 %, seulement pour les températures de cristallisation un point d'arrêt, devenant toujours plus faible. Pour la plupart de 50 jusqu'à 0 % métaborate de K, comme



pour toutes les températures eutectiques et températures de transformation, les courbes ne présentent que des points anguleux plus ou moins nets. Tous les arrêts sont précédés de surfusions, qui décroissent avec la teneur en métaborate de K. De 100 jusqu'à 90 % métaborate de K les points de rebroussement sont anguleux, puis toujours plus arrondis de telle sorte que les courbes forment des nœuds de transition.

Les cristallisations semblent s'effectuer de 100 jusqu'à 70 % métaborate de K en masses cristallisées, de là jusqu'au point eutectique en conglomérats, au delà comme des verres. Les masses cristallisées de concentrations voisines de 100 % métaborate de K sont blanches, à 80 % métaborate de K elles deviennent grises. La cristallisation des conglomérats forme généralement d'épais nuages dans la masse, qu'ils pénètrent entièrement, lui donnant un aspect gris. Mais il n'y a à 50 % et 45 % métaborate de K que quelques flocons de forme sphérique dans le premier cas, et de forme plus allongée dans le second. Les verres étaient, de même que la plupart des autres produits de solidification, de couleur verdâtre. Ils ne présentaient de troubles d'un blanc laiteux que dans la zone en contact avec la paroi. A 40 et 20 % métaborate de K il y a eu aussi formation de troubles légers à l'endroit où plonge la soudure du couple thermo-électrique. A 15 % métaborate de K on a obtenu seulement des flocons sphériques isolés. A 20 % métaborate de K la cristallisation n'était observée à 680° que pendant le réchauffement. Les masses cristallines présentaient un éclat de cire et les conglomérats un éclat de verre assez faible. Les conglomérats et les verres montraient plus ou moins sur le fond et les parois du creuset des petits trous, dus aux bulles gazeuses.

D'après le diagramme il se forme à l'état solide dans ce système, comme dans les systèmes 7 et 8, une combinaison double à la concentration 44,84 % métaborate de K, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, de la formule du sesquiborate de K/Na. En ce qui concerne le solidus et le liquidus véritable, la situation est analogue à celle des systèmes 7 et 8.

n) SYSTÈME 10 : BIBORATE DE POTASSIUM,
MÉTABORATE DE SODIUM.

D'après les tableau et figure 16 il s'agit, comme aux systèmes 7, 8 et 9, d'une miscibilité limitée avec le point eutectique à environ 68 %

Tab. 16.

$K^2B^4O_7/Na_2B^2O_4$

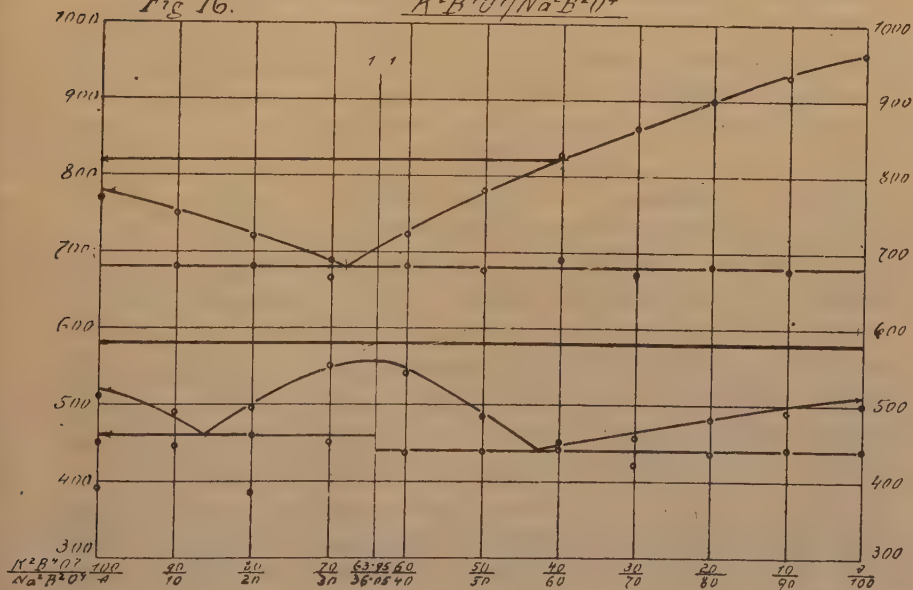
Groupe d'essais		2		3		g %
Série d'essais		1	2	1	2	
Quantité initiale des compos.		10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	
Perte par évaporat.des compos.		11.23	17.16	14.09	14.63	
Perte par évaporat.des séries		1.06	1.02	0.96	1.16	%

K ² B ⁴ O ⁷		Relat.	Température				1	2
Pour-cent			de fusion		de solidification de transformation			
en poids	moléculaires		supérieure	inférieure	supérieure	inférieure		
100.00	100.00	1 : 0	820	780	-	580	520	460
90.00	83.53		env. 820	750	680	env. 580-90	490	445
80.00	69.27		"	720	680	"	495	460
70.00	56.81		"	688	665	"	550	450
63.95	50.00	1 : 1						
60.00	45.81		"	722	680	"	540	435
50.00	36.05			780	675	"	483	438
40.00	27.31		828	-	690	"	450	440
30.00	19.45		862	-	670	"	455	420
20.00	12.35		899	-	680	"	480	435
10.00	5.89		930	-	675	"	490	440
0.00	0.00	0 : 1	960	-	-	-	510	440

biborate de K et 680°. Comme aux systèmes 7, 8 et 9, le solidus véritable se trouve aux environs de la température de solidification, et le liquidus de 100 jusqu'environ 40 % biborate de K aux environs de la température de fusion du biborate de K. En outre deux courbes de transformation ont été trouvées. La supérieure à un maximum à

Fig 16.

$K^2B^4O_7/Na^2B^2O_4$



63,95 % biborate de K et environ 550°, deux points eutectiques à environ 86 % biborate de K et 460°, et à environ 43 % biborate de K et 440°. Il s'agit donc d'une transformation avec une miscibilité limitée et de la formation d'une combinaison, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1. La courbe de transformation inférieure consiste en deux droites eutectiques.

Les courbes de refroidissement montrent un point d'arrêt pour les températures de fusion de 40 jusqu'à 0 % biborate de K, et de 70 jusqu'à 40 % biborate de K pour les températures de cristallisation. Pour les températures de cristallisation de 100 jusqu'à 70 % biborate de K de même que pour les températures eutectiques et températures de transformation il n'y a que des points anguleux plus ou moins nets. Tous les arrêts montrent de faibles surfusions aux concentrations commençantes, qui croissent avec la teneur en métaborate de Na. Leurs points de rebroussement de 70 jusqu'à 40 % biborate de K sont arrondis et forment des nœuds de transition. Aux autres concentrations ils sont anguleux. De 10 jusqu'à 0 % biborate de K dans le groupe d'essais 2, essais pendant lesquels la soudure du couple thermo-électrique avant et pendant la solidification n'était pas agitée, le palier tout entier est remplacé par la courbe de recalescence, due à la surfusion, de telle sorte que la courbe présente un deuxième point de rebroussement, lorsque la température recommence à décroître.

Les solidifications donnaient des verres depuis le biborate de K pur jusqu'au point eutectique, de là jusqu'à 40 % biborate de K des conglomerats, au delà des masses cristallines. Les masses cristallines refroidies étaient de couleur blanche. La cristallisation des conglomerats se présentait généralement sous l'aspect de nuages épais, qui pénétraient toute la masse, la colorant en gris. A 50 % (série d'essais 1) on voyait dans la masse de gros flocons. Les verres étaient incolores à l'exception de troubles d'un blanc laiteux. De 100 jusqu'à 85 % biborate de K les verres présentaient de légers troubles uniquement dans la partie de la masse en contact avec la paroi du creuset, de 80 jusqu'à 70 % biborate de K ces troubles pénétraient dans toute la masse. A 90 % biborate de K on pouvait observer aussi des flocons de forme allongée et il se formait un trouble à la soudure thermo-électrique. A 95 % biborate de K il y a eu de nombreux flocons sphériques contre la paroi du creuset; pendant un refroidissement brusque par l'ouverture du four à 150°, le nombre de ces flocons était considérablement accru. A 80 % biborate de K on pouvait reconnaître dans

la masse une partie centrale plus sombre en forme d'étoile. Les masses cristallisées se distinguaient par un éclat de cire, les conglomérats par un faible éclat de verres.

Si la combinaison double, trouvée dans le système 9, existe réellement, elle doit se former dans ce système. En outre, si aucune erreur n'a été commise dans les deux systèmes, les températures intéressantes, trouvées pour les concentrations correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, doivent coïncider. C'est ce qui a lieu, comme aux systèmes 4 et 5, sauf pour les températures du liquidus et solidus véritable. Mais la trace des dernières courbes n'était pas poursuivie exactement. Il se forme donc à état solide à la concentration 63,95 % biborate de K, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, la combinaison double : sesquiborate de K/Na. En ce qui concerne le solidus et le liquidus véritables, la situation est analogue à celle des systèmes 7-9.

XI

CONCLUSIONS

Comme l'apparition d'un palier d'arrêt ou d'un point anguleux satisfaisants pour les températures de fusion sur les courbes de refroidissement de diverses concentrations est toujours liée au commencement de la cristallisation, il est clair que de telles discontinuités ne peuvent apparaître que dans le cas, où les mélanges cristallisent régulièrement, c'est-à-dire donnent des masses cristallisées ou des conglomérats. Dans le cas des verres troublés dont la cristallisation n'a pas toujours lieu, de telles discontinuités ne peuvent plus se montrer aux mêmes températures.

L'opinion adoptée ici que, sauf dans le cas de l'oxyde de B, les verres étudiés présentent certains effets thermiques lors de la solidification, mais que ces effets ne peuvent être aisément observés, parce qu'ils se répartissent sur un grand intervalle de température, offre une certaine conformité avec les indications de Day et Allen (1900) pour la température de solidification du borax anhydre partiellement cristallisé. D'après eux il peut arriver que lors de la solidification le dégagement de la quantité de chaleur absorbée lors de la fusion soit, surtout dans le cas des substances sujettes à la surfusion, si lent qu'il ne peut être marqué sur la courbe par aucun point anguleux. Mais Day et Allen n'admettent pas l'hypothèse d'un dégagement de chaleur pendant la solidification de la masse vitreuse. D'autre part, à l'égard des feldspaths, ils déclarent que les absorptions de chaleur, qui accompagnent leur fusion, s'étendent sur une portion très longue de la courbe, par conséquent échappent à l'observation.

D'après M. Le Chatelier (1897) il n'existe que deux états distincts de la matière : l'état cristallin et l'état amorphe (corps solide-amorphes ou corps vitreux, dits verres, liquides et gaz), qui ont chacun leurs lois propres, mais entre lesquels il n'existe pas de différence absolument tranchée et qui ne peuvent cependant pas être reliés l'un

à l'autre par des états intermédiaires, formant une série continue. Un même corps peut exister à l'état amorphe et à l'état cristallisé; il peut passer d'un état à l'autre dans un sens ou dans l'autre, en faisant varier certaines conditions de pression ou de température. La cristallisation étant toujours accompagnée d'une perte de chaleur, il en résulte, d'après les lois connues de la thermodynamique, que la région de stabilité de l'état cristallisé correspond aux températures inférieures à celle de cristallisation, et celle de l'état amorphe aux températures supérieures (à voir aussi 1914, p. 78). D'après M. Le Chatelier (1914, p. 239) il existe un point de transformation, une température, de part et d'autre de laquelle une seule des deux variétés est stable, c'est le point de fusion ou de cristallisation. Pour la presque totalité des corps il est impossible, même par des artifices spéciaux, tels qu'un refroidissement extrêmement brusque, de les conserver de part et d'autre de ce point de transformation dans l'état qui n'est pas stable.

Comme la fusion complète d'une substance à l'état vitreux ne pouvait être obtenue ici en maintenant longtemps cette substance à sa température de cristallisation, mais demandait absolument que l'on dépassât cette température, et comme les cristaux des conglomerats et des verres troubles obtenus ici, passaient à l'état plastique (muqueux) à la température de destruction de la structure cristalline, il est logique de distinguer entre une température de fusion et une température de solidification d'une substance à l'état cristallisé et à l'état vitreux. Ainsi Day et Allen considèrent la température de fusion des substances présentant une certaine inertie à la fusion (hystérésis), comme la température de destruction de la structure cristalline; au delà de cette température la substance peut rester encore longtemps solide. Doelter (1911) distingue même entre une température de destruction de la structure cristalline, une température de ramollissement, se trouvant à une température supérieure, et la température de liquéfaction à une température encore plus élevée. D'après Day et Shepherd (1906) la température de fusion ou destruction du quartz se trouve à environ 1600°, température à laquelle la silice possède encore un coefficient de viscosité élevé, c'est-à-dire la fusion est pâteuse. D'après M. Le Chatelier (1914, p. 360) sous l'action de la chaleur les silicates cristallisés, qui tendent à prendre l'état vitreux, ne donnent pas toujours au moment de la destruction de l'état cristallisé un verre proprement dit, c'est-à-dire une masse homogène et

transparente. Le feldspath, par exemple, chauffé entre 1000 et 1200°, donne une matière blanche porcelanique, ayant tout l'aspect d'un verre dévitrifié. Il semble bien qu'en perdant l'état cristallisé, le feldspath se soit décomposé et ait d'abord donné naissance à des cristaux microscopiques d'un autre corps, de la silice sans doute. A une température plus élevée, la matière devient complètement vitreuse et transparente et garde ensuite cet état, pourvu que le refroidissement ne soit pas trop lent. La particularité spéciale de la silice et des silicates (p. 361) est que leur point de cristallisation correspond à une viscosité moyenne de l'état amorphe.

Mais Day et Allen admettent, que la substance cristallisée aux températures supérieures à la température de fusion est simplement surchauffée sans perdre les propriétés des corps solides. Cette surchauffe serait analogue à celle que présentent les liquides à la température d'ébullition, ou celles des températures de transformation de corps solides, phénomènes connus depuis longtemps, qui peuvent intervenir dans chaque direction. Les auteurs attribuent cette surchauffe à la difficulté du mouvement moléculaire à l'état solide. Ils adoptent aussi la même hypothèse pour l'état « liquide-tenace (ultra-visqueux) ». Mais elle ne peut être adoptée ici, car le mucilage, dernier état avant la fusion, ne se distingue pas essentiellement de l'état liquide par sa consistance et demande pourtant une élévation de la température pour être complètement fondu.

D'après Tammann (1903, p. 93) les liquides aussi présentent bien un retard à la solidification, mais les cristaux ne se laissent pas surchauffer. De plus, il n'est pas dans tous les cas établi expérimentalement que la température maxima d'une remontée de la courbe de refroidissement ou d'une redescente de la courbe d'échauffement dépasse jamais la véritable température du phénomène, c'est-à-dire la température indiquée sur la courbe par un palier net, que l'on obtient seulement dans des conditions particulièrement favorables. En tout cas les surchauffes de la température de transformation ou d'ébullition, et même de la température de fusion, comme cela a été observé ici pour le métaborate de Na, sont dues à un déplacement momentané des équilibres. Elles sont donc très limitées dans le temps, tandis que les prétendues surchauffes dues à l'hystérésis, peuvent s'étendre à un laps de temps beaucoup plus considérable.

White (1909, p. 453) explique l'hystérésis ainsi : Le changement d'état s'effectue graduellement même aux températures qui se trou-

vent bien au-dessus (100-150° ou plus) de la température, à laquelle il aurait lieu dans un temps suffisamment prolongé. Cet auteur a établi une théorie après laquelle le phénomène de l'hystérésis est vraisemblablement caractéristique pour tous les corps, mais, pour la plupart d'eux, trop petit pour être aperçu : il n'est pas, par exemple, commun à tous les silicates, et surtout n'apparaît pas pour le diopside. White indique comme moyen de distinguer les corps hystérésiques la variabilité de la température de fusion avec la vitesse d'échauffement.

Quand on admet qu'il y a pendant la solidification d'une masse hystérésique formation de complexes moléculaires, on peut en déduire que la décomposition de ces complexes pendant la fusion demande un certain laps de temps, qui peut être réduit par élévation de la température. Mais il y a un fait à considérer : l'hystérésis se produit seulement dans les substances connues à la fois à l'état cristallisé et l'état solide-amorphe. D'après l'expérience faite ici on peut dire que les cristaux qui se forment dans des substances également connues à l'état solide-amorphe, passent à une certaine température (température de destruction cristalline) à l'état « plastique-amorphe », et que c'est cet état seul et non l'état cristallin, qui demande une augmentation de la température pour arriver à la fusion complète de la substance. Quand une substance cristallisée après fusion des cristaux ou destruction de la structure cristalline ne présente pas l'aspect d'une fusion complète, elle est passée de la phase cristalline dans la phase amorphe, et sa consistance ou viscosité correspond à l'équilibre à la température appliquée. Pour atteindre la viscosité d'un liquide ordinaire, la température doit être élevée.

L'hystérésis dépend seulement du temps dans lequel l'équilibre est atteint à une température donnée, et ce temps dépend vraisemblablement de la complexité des molécules comme de la chaleur spécifique et de la conductibilité calorifique de la masse. Quand une substance après un certain temps de chauffage, qui correspond au temps d'équilibre à une température voisine de la température de fusion, ne se fond pas complètement, ce n'est plus un phénomène d'hystérésis, mais un phénomène uniquement dû à l'établissement d'équilibre à cette température. Contrairement à ce que l'on suppose, on ne peut jamais arriver à une consistance plus faible que celle d'un liquide ordinaire (à la fusion complète) par un chauffage prolongé de la masse à une température inférieure à la température d'équilibre de la consistance voulue (à la température de fusion). Mais on peut y arriver dans un

temps plus court par un chauffage à une température supérieure. Dans ce dernier cas seulement on pourrait parler d'une surchauffe véritable. On peut donc admettre l'existence d'une surchauffe même des substances cristallisées à la température de fusion ou à la température de destruction de la structure cristalline, mais cette surchauffe est toujours étroitement liée avec le phénomène que l'on appelle hystérésis. Les substances qui existent seulement à l'état cristallisé et ne se montrent pas à l'état solide-amorphe, ne présentent ni le phénomène de l'hystérésis ni celui de la surchauffe.

Dans chaque système étudié les températures de transformation des mélanges et celles des composants se répartissent assez aisément sur une courbe, confirmant ainsi l'exactitude de ces températures. Dans des verres des températures de transformation ont été trouvées aussi bien dans des composants vitreux que dans des mélanges vitreux, donnant des courbes de transformation aussi bien que les masses cristallisées. Par conséquent la courbe de refroidissement du borax anhydre vitreux (Day et Allen, 1900) comme les courbes des autres verres étudiés ne peuvent être considérées comme totalement dépourvues de points anguleux.

Le fait qu'on a trouvé ici généralement pour les verres deux températures de transformation, qui peuvent aussi bien représenter un intervalle de transformation, comme cela est visible dans les diagrammes, et que les températures de transformation, trouvées antérieurement, ne sont que partiellement d'accord avec les températures de transformation trouvées ici, d'autre part le fait que les valeurs en désaccord se trouvent à des températures inférieures, dont l'enregistrement ne pouvait être fait ici, permettent de conclure, qu'il y a dans les verres, comme dans les masses cristallines, plusieurs températures de transformation.

L'aperçu historique montre que la cause des transformations n'est pas encore découverte dans le cas des verres. Par analogie avec les masses cristallines, qui donnent les mêmes points anguleux sur les courbes de refroidissement pour les températures de transformation d'après la situation des températures de transformation, trouvées dans les systèmes 7-10, qui donnent des courbes continues, et d'après la concordance de ces courbes de transformation avec les courbes de transformation des systèmes voisins, il faut penser à des transformations analogues à celles qui peuvent se produire dans l'état cristallin et entre les états cristallin et solide-amorphe, c'est-à-dire aux trans-

formations polymorphes, en particulier, et aux transformations allotropiques, en général. Une telle supposition serait appuyée par l'existence d'une espèce de cristaux liquides dans les verres, qui sont considérés comme des liquides surfondus. Mais d'après les études des verres par les rayons X l'existence de cristaux dans les verres est généralement démentie. Pourtant Sosman (1922) a obtenu dans un four électrique un verre de silice microscopiquement fibré, qui par une exposition d'une longueur ordinaire aux rayons X ne montrait aucune structure cristalline, mais par une exposition plus longue a fait reconnaître des traces d'une telle structure. D'après les résultats trouvés ici on constate que les courbes de transformation des systèmes 12 et 13 (biborates/oxyde de B) ne présentent aucune discontinuité pouvant être due aux combinaisons supposées ou trouvées dans ces systèmes.

Si l'on avait trouvé sur une courbe de refroidissement d'un verre une seule température de transformation, on pourrait admettre que cette température soit la fin (la limite inférieure) de l'effet thermique, supposé ici comme lié à la solidification des verres, mais comme il y a plusieurs températures de transformation, cette hypothèse ne peut être prise en considération. Il est donc admissible d'envisager que l'état solide-amorphe n'est pas un état unique, mais peut être subdivisé de la même manière que l'état cristallin, en des sous-phases différentes, et il semble très probable qu'il y a une certaine correspondance entre les transformations d'une substance à l'état cristallisé et l'état solide-amorphe (l'état vitreux).

Samsoen (1927) indique qu'il a trouvé dans le système : oxyde de Na/oxyde de B, un seul maximum, pour la relation moléculaire 1 : 2, et un point d'inflexion pour la relation 1 : 4 (83,39 % mol. oxyde de B veut dire 1 : 5), puis qu'il a trouvé dans les systèmes : oxyde de Na/oxyde de Si, oxyde de Pb/oxyde de B, toujours seulement des maxima pour la relation 1 : 2. Pour le système : oxyde de Na/oxyde de B, ceci ne peut être confirmé. Le maximum de la courbe de transformation de ce système a été trouvé ici pour la relation 2 : 3, c'est-à-dire dans le système : métaborate de Na/biborate de Na, pour la relation 1 : 1. Comme Samsoen a étudié seulement deux concentrations, d'ailleurs très éloignées du dernier système, il est évident qu'il n'a pu observer ce maximum. Il est à remarquer que la concentration 33,37 % biborate de Na du système : métaborate de Na/biborate de Na, ou 57,20 % oxyde de B du système : oxyde de Na/oxyde de B, étudiée par Samsoen comme un verre, a toujours donné ici une masse cristallisée. Il

semble possible, que Samsoen ait négligé la perte d'oxyde de B par évaporation. L'hypothèse de Samsoen, qu'il y a dans des verres une température de transformation seulement, qui sépare un état solide-amorphe initial de toute matière d'un état solide-cristallisé, dont la formation peut seulement se produire à des températures supérieures à la température de transformation est désapprouvée par l'existence de plusieurs températures de transformation dans les verres et aussi sans cela ne pouvait être admise, car on ne trouve dans la nature, sauf peu d'exceptions, que des matières cristallisées.

Les nœuds de transition des températures de transformation dans le système : carbonate de Na / métaborate de Na, sont très intéressants et encore plus le fait que ces nœuds n'apparaissent pas dans le système : carbonate de K / métaborate de K. Cette apparition ne semble pas en accord avec la détermination de Niggli (1913) à l'égard de la silice, d'après laquelle les systèmes de Na seraient plus sensibles à la fixation rapide de l'état en équilibre, que les systèmes de K, par conséquent l'équilibre se produirait plus rapidement dans les derniers. Mais elle est en accord avec l'observation de Bloxam (1859) à l'égard de la silice, que les systèmes de K seraient plus stables et moins variables.

Du reste la grande quantité des températures de transformation trouvées ici est un exemple de plus de la généralité du polymorphisme. D'après Tammann (1903, p. 100) la plupart des substances doivent cristalliser dans deux ou plusieurs espèces des cristaux, qui donnent par fusion des liquides identiques. L'auteur dit (p. 105, 143 et 148) que les matières qui subissent des surfusions de 50° ou plus sont toujours connues dans plusieurs espèces des cristaux polymorphes, et fréquemment à la limite d'une espèce et du liquide profondément surfondu se forme une nouvelle espèce de cristaux. D'après lui (p. 156 et 49) pendant la dévitrification (cristallisation pendant l'échauffement), plusieurs espèces de cristaux polymorphes se produisent aussi fréquemment et généralement les mêmes qu'au refroidissement (sauf dans le cas du métaborate de Li). On peut conclure qu'on aurait trouvé ici des températures de transformation ultérieures, si les courbes de refroidissement avaient pu être prises jusque des températures plus basses. D'après les conclusions précédentes cela semble avoir la même valeur pour les verres que pour les masses cristallisées.

Les études poursuivies ici sur l'état plastique des verres ont en général confirmé une transition graduelle dans cet état, mais non une

transition tout à fait régulière. Pendant le passage de la consistance mucilagineuse à la consistance sirupeuse, et de celle-ci à la consistance résineuse, l'accroissement de la viscosité semble être accéléré. Il était démontré, que la consistance mucilagineuse ne représente pas une masse homogène, mais un mélange du mucilage avec le liquide et que ce fait explique assez bien une discontinuité dans la viscosité des verres en fonction de la température. On doit encore rapporter ici que, pendant l'échauffement, l'état final de la consistance mucilagineuse, c'est-à-dire le dernier résidu du mucilage à fondre, représente un état muqueux-salivaire peu cohérent et dégageant des bulles d'une manière permanente. Cet état final laisse conclure à un mélange entre des parties encore muqueuses, c'est-à-dire non encore fondues, et des parties gazeuses de la masse. Les parties gazeuses pourraient seulement provenir de l'eau, absorbée pendant le refroidissement par la masse dans le creuset, ou de l'eau contenue dans des poudres ajoutées et partiellement retenue par la masse même à la température de fusion. Le volume du mucilage surtout, qui dépasse toujours un peu le ménisque de la fusion confirme cette hypothèse. Pour le passage de la consistance sirupeuse à la consistance résineuse on ne peut qu'admettre que l'apparition de l'effet d'adhérence provoque une discontinuité semblable dans la viscosité des verres en fonction de la température.

Une telle discontinuité est encore plus probable pour le passage de la consistance résineuse à l'état solide-amorphe, c'est-à-dire pour la température de solidification qui correspond à la température de ramollissement. Mais là se posent des difficultés expérimentales des plus considérables. Néanmoins la température de solidification est caractérisée par le fait que la masse perd la propriété la plus marquante de la consistance résineuse : l'adhérence aux autres corps. Puis la solidification complète peut être déterminée le plus facilement à l'aide de l'agitateur-viscosimètre. Quand on considère que la température de fusion est caractérisée par la disparition complète du mucilage pendant l'échauffement, et par l'apparition du premier mucilage pendant le refroidissement, il semble justifié d'accepter les températures de fusion et solidification des verres pour des températures intéressantes, dont la détermination exacte offre seulement de grandes difficultés, et qui demandent, pour être comparées entre elles, des conditions de travail toujours identiques. L'écart entre les températures de ramollissement et de solidification, dû aux conditions

différentes de mesure, est bien visible dans le système 13. Les températures d'affaissement, déterminées par Grenet, correspondent en général aux températures qu'on appelle températures de fusion de montres de Seger. D'après Burgess-Le Chatelier (1912, p. 375) la température de ramollissement des cônes de Seger, employés pour la mesure des températures élevées, serait influencée dans quelques cas de 100° et plus par la vitesse d'échauffement. On n'arrive pas à des écarts moins considérables quand on emploie la méthode de montres pour la détermination de la température de fusion des substances cristallisées, comme il est visible de résultats de Brearly et Moorwood, indiqués dans les chapitres sur les substances d'étalonnage et les composants des systèmes. Il y a aussi d'après Klooster (1911) entre les températures de solidification des mélanges eutectiques pendant l'échauffement et le refroidissement des écarts qui sont d'autant plus grands que les quantités eutectiques déposées sont plus grandes.

Donc on ne peut pas considérer l'état plastique de verres comme un état non limité qui se propage dans l'état solide-amorphe d'une part et dans l'état liquide d'autre part d'une manière tout à fait continue, c'est-à-dire qui fait disparaître la distinction de ces deux états, mais il faut le considérer comme un état limité, intermédiaire entre les états solide et liquide et dont l'explication manque encore.

L'établissement des intervalles de consistances a une certaine ressemblance avec les deux groupes de cristaux liquides de Lehmann (1889), qui concordent avec les deux états mésomorphes de Friedel (1922). Ce dernier a établi que la transformation des corps amorphes, même entre les phases mésomorphes et avec la phase cristalline, est réversible et discontinue. Elle a lieu à une température bien définie, fonction de la pression, sauf phénomènes de retard, exactement comme dans les transformations polymorphes. Aussi l'indication de Friedel, que la phase mésomorphe est généralement troublée, mais que le trouble, expliqué par la biréfringence, disparaît et fait place à une parfaite limpidité, est intéressante au point de vue du passage de la consistance mucilagineuse à la consistance sirupeuse.

Hein (, p. 190, à voir aussi Obermeyer, 1904) distingue, principalement d'après leurs particularités lors de l'écoulement sous forte pression, entre des substances « liquide-tenace » et « liquide-épaisse ». Il désigne comme liquides-tenaces les substances dont la cohésion est plus grande que le frottement intérieur; elles cèdent aux pressions comme toutes les substances plastiques, diminuent leur section par

action d'une traction et permettent d'étirer des fils qui ne se rompent pas. Par l'écoulement sous forte pression elles donnent des jets compacts avec une surface plus ou moins égale et suivant un mouvement continu.

Les substances liquides-épaisses sont d'après l'auteur celles dont la cohésion est plus petite que le frottement intérieur: elles cèdent aux pressions comme toutes les substances plastiques, mais elles sont cassantes sous l'action d'une traction et se rompent sans subir une diminution de leur section. Elles ne suivent pas le mouvement continu et subissent une division pendant l'écoulement sous forte pression. Une même substance, dont la plasticité dépend de la température, peut montrer un passage de l'état liquide-épais à l'état liquide-tenace, comme par exemple la paraffine molle, la cire, etc...

On voit de cela que la définition de l'état liquide-tenace par Hein est bien en accord avec le phénomène, qui se montre dans l'état plastique des verres étudiés ici. Cet état liquide-tenace de Hein comprend donc les consistances épaisses et tenaces, séparation introduite ici. Un état liquide-épais, comme il est décrit par Hein, à côté de l'état liquide-tenace ne se montrait pas ici. Mais les mélanges vitreux des systèmes constitués par un méta et un biborate se rapprochent, à mesure que la teneur en composant cristallisé augmente, de cet état, dénommé ici dans le domaine de la consistance épaisse (sirupeuse) « consistance de beurre », et dans le domaine de la consistance tenace (résineuse) « consistance de cire ».

Comme la température de solidification complète des verres coïncide avec la température de ramollissement, une remarque s'impose : Il serait nécessaire d'avoir aussi une dénomination de la température correspondant à la température de fusion et obtenue par refroidissement. La température de fusion caractérise toujours pour les mélanges isomorphes ou eutectiques la fin de la fusion pendant l'échauffement, mais elle doit être employée aussi pour représenter le commencement de la solidification pendant le refroidissement, parce qu'il n'existe pas une dénomination spéciale pour cette transition inverse. Je propose ici l'emploi de la dénomination « température de formation ».

Il ne serait pas seulement avantageux, mais nécessaire, d'employer les dénominations « température de ramollissement » et « température de formation » dans un sens analogue pour les substances cristallisées. (L'indication « température de ramollissement » explique aussi assez bien la fusion commençante des mélanges iso-

morphes ou eutectiques, et l'indication « température de formation » la solidification commençante pour l'apparition des premiers cristaux comme pour celle du premier mucilage). Par suite on aurait à distinguer pendant :

L'échauffement — Le refroidissement

- | | | | |
|---|------------------|---|---------------------|
| 1 ^o Pour les substances sans intervalle de transition. . | Temp. de fusion | ↗ | Temp. de solidific. |
| 2 ^o Pour les substances avec intervalle de transition. . | Temp. de fusion | ↗ | Temp. de formation |
| | Temp. de ramoll. | ↗ | Temp. de solidific. |

Dans le deuxième cas la température de ramollissement désigne le commencement et la température de fusion la fin de la fusion, la température de formation le commencement et la température de solidification la fin de la solidification. Dans le premier cas il serait préférable d'utiliser l'expression « température de formation » et non « température de solidification ». Dans certains cas on devrait indiquer si la température trouvée se rapporte à la masse cristallisée ou à la masse vitreuse. La température de fusion d'une masse cristallisée pourrait être aussi la température de la destruction cristalline, celle de formation serait la température de cristallisation. La température eutectique serait ou la température de ramollissement des cristaux ou la température de solidification des cristaux. M. Le Chatelier (1914, p. 259) considère la température de recuit comme celle du ramollissement commençant. Mais les températures de recuit de Grenet (1898), indiquées pour les borates s'écartent considérablement des températures de solidification, trouvées ici. Tandis que la température de recuit de l'oxyde de B est indiquée à 357° (la température de solidification est de 390°), elle est indiquée pour le biborate de Na à 319° (la température de solidification étant de 590°). Ces écarts sont d'autant plus à envisager que les courbes de solidification et de recuit entre deux composants doivent être considérées comme des courbes isoviscosimétriques.

Le fait que les mélanges vitreux, ayant pour composant le biborate de Na, sont plus rarement cristallisés et les cristallisations moins étendues que dans les mélanges vitreux, ayant pour composant le biborate de K, s'explique par les impuretés de la première substance.

Interprétant aussi la nature des bulles, qui montent toujours dans les verres en fusion, comme une impureté, on aurait une explication de la faible capacité de cristallisation des verres, qui dépendrait en général de la quantité de substance en présence, qui empêche la cristallisation, comme la présence de certaines substances peut empêcher des précipitations ou autres réactions. Mais le contraire est aussi admis. M. Le Chatelier (1914, p. 248) mentionne la dévitrification de quelques verres industriels impurs, se produisant accidentellement à la suite d'incendies soit de meules de paille, soit dans les houillères. D'après Cauwood et Turner (1917), et Fenner et Ferguson (1918), il semble que la cristallisation des verres simples soit accélérée fortement par des impuretés, d'après Tool et Valasek (1920) même par des gaz dissous.

En effet on a constaté, pendant ces recherches, qu'une cristallisation d'un verre prenait naissance justement à de tels endroits où il y a un assemblage des bulles. On pourrait en conclure que seul le dégagement de l'eau a rendu la cristallisation possible. On a encore observé de grands creux dans les masses vitreuses, à la surface desquelles la cristallisation était répandue, analogue aux géodes creux (druses) minéraux. La formation des creux dans les verres par suite d'une cristallisation est bien connue. Ces creux sont considérés comme vides d'air et expliqués par le fait que les cristaux ont en général un volume plus petit que leur masse vitreuse. Mais ici il était indubitablement constaté que les creux étaient remplis d'un gaz, car la surface libre de la masse contenue dans le creuset était boursoufflée en une surface fort convexe. Il semble intéressant de mentionner ici qu'on trouve souvent d'après M. Le Chatelier (1914, p. 201) des cristaux des quartz sur une des faces de la masse de calcédoine, variété de la silice renfermant des petites quantités d'eau, à l'intérieur des géodes, par exemple, tandis qu'à l'extérieur il se trouve de la silice hydratée. On admet (p. 203) généralement que la présence de l'eau résulte d'un mélange de silice hydratée ou opale avec la silice anhydre, qui constituerait la calcédoine, mais le fait n'est pas démontré d'une façon certaine, toutes les roches de l'écorce terrestre renfermant de petites quantités d'eau, dont l'état n'est pas complètement élucidé. Il se pourrait qu'elle soit simplement logée dans les vides existant entre les fibres.

En ce qui concerne l'obtention d'une cristallisation dans des verres, les expériences faites ici sont en accord avec les principes de Tam-

mann. D'après lui (1903, p. 158) on obtient par solidification un verre pendant un refroidissement rapide, et on obtient la cristallisation des verres pendant l'échauffement en augmentant la température suffisamment pour que la capacité de cristallisation devienne considérable, puis on augmente encore la température pour accroître la vitesse de cristallisation. D'après Tammann (1898 et 1903, p. 148) la capacité de cristallisation spontanée d'un liquide surfondu est différente pour les divers liquides. D'après Guertler (1904) les mêmes combinaisons avec des bases différentes ne montrent pas toujours la même capacité de cristallisation. Ainsi le pyroborate de Co ou le métaborate de Cu ou enfin le biborate de Mn se solidifient comme des verres qui subissent facilement une dévitrification. D'après Gernetz (1882) la vitesse de cristallisation reste constante, quel que soit le nombre d'opérations antérieures qu'on ait réalisées avec le même corps et quelle que soit la durée de chaque d'elles. D'après Tammann et Friedlaender (à voir Tammann, 1903, p. 131) la vitesse de cristallisation augmente avec l'accroissement de la surfusion jusqu'à une certaine température limite, depuis laquelle elle reste constante, pour diminuer plus tard.

D'après Lebedew (1911) une solidification vitreuse se fait d'autant plus facilement que la composition du mélange se rapproche plus du point eutectique ou d'un point minimum (du mélange fondant à la température la plus basse) et par conséquent est surtout facilitée par l'abaissement de la température de fusion par l'addition de plusieurs composants. Dans ce cas la viscosité augmente, à la température de solidification, de telle sorte qu'une solidification vitreuse se produit facilement. D'après ces observations on ne peut s'expliquer pourquoi les biborates purs n'étaient pas obtenus à l'état cristallisé plus facilement que les verres de concentrations voisines, mais par contre cela explique pourquoi justement le point eutectique des systèmes 7-10 (métaborates/biborates) a été trouvé comme la concentration limite entre les congglomérats et les verres.

D'après M. Le Chatelier (1914, p. 241) la miscibilité entre la partie basique et acide des verres est analogue à celle des liquides ordinaires qui peuvent, suivant le cas, se mêler ou non en toutes proportions et il peut arriver qu'à partir d'une certaine concentration la matière fondue dans le creuset se sépare en deux couches : la couche inférieure étant constituée par un verre proprement dit (verre saturé), renfermant à la fois anhydride acide et bases ; la couche supérieure étant de l'anhydride acide à peu près pur. Le composé ainsi formé (p. 244)

serait le composé défini le plus riche en anhydride acide que l'on puisse préparer directement. Pour les verres siliceux cette limite (p. 249) correspond à la cristallisation spontanée de la substance séparée par défaut de miscibilité, c'est-à-dire de la silice. Puis (p. 244), la dévitrification se produit d'autant plus facilement que le mélange est plus riche en base; par conséquent à partir d'une certaine concentration limite tous les mélanges plus basiques se dévitrifieront plus facilement encore que le mélange limite. Ces concentrations limites pour un refroidissement moyennement rapide seraient :

Pour les verres siliceux (p. 249) :

	Composé le plus acide	Limite de dévitri- fication	Limite de décom- position
Oxyde de K : oxyde de Si . . .	1 : 4	1 : 1	1 : 5
— Na : — . . .	1 : 1	2 : 3	1 : 7
— Li : — . . .	1 : 5 (Hautefeuille)	0	0
— Ca : — . . .	1 : 1	1 : 2	—
— Pb : — . . .	1 : 1	1 : 1	1 : 3

Pour les verres boriques (p. 242, 244 et 245) :

	Composé le plus acide	Limite de dévitri- fication	Limite de décom- position
Oxyde de K : oxyde de B. . .	—	—	0
— Na : — . . .	1 : 2	—	0
— Li : — . . .	1 : 4	1 : 6	0
— Mg (Mn, Co, Ni). . .	2 : 1	0	4 : 3
— Ca (Sr, Ba). . .	1 : 1	2 : 3	1 : 3
— Zn : — . . .	3 : 2	2 : 3	2 : 3
— Cu : — . . .	1 : 1	—	—
— Pb : — . . .	—	2 : 1	1 : 3

Les mélanges intermédiaires entre ces deux compositions limites (p. 245) peuvent seuls donner lieu à des verres quand on n'emploie pas un refroidissement particulièrement rapide. Pour le zinc les deux

compositions limites sont les mêmes, c'est-à-dire qu'il n'y a qu'un seul verre possible de composition rigoureusement déterminée.

D'après M. Le Chatelier (p. 249) dans tous les cas le silicate qui cristallise est le métasilicate. Il est presque impossible (p. 240 et 359) de faire cristalliser les métasilicates de K et de Pb, l'état vitreux se conserve très facilement; on empêche la cristallisation des métasilicates de Na, de Ca et de Mg en les refroidissant brusquement, par exemple en les projetant à l'état fondu dans l'eau. Par contre le pyrosilicate de Ca, les métasilicate de Ba et surtout de Li cristallisent avec une certaine facilité, il ne paraît pas possible de les conserver à l'état vitreux; on sait du reste que la présence de la lithine dans les verres favorise considérablement leur dévitrification. Les silicates complexes renfermant de l'alumine et des protoxydes ont, en général, une tendance très accentuée à conserver l'état vitreux. Un grand nombre de silicates définis naturels, qui sont parfaitement cristallisés dans les roches, donnent, une fois fondus, des verres que l'on ne peut plus ensuite faire recristalliser; c'est le cas par exemple du feldspath orthose. Ces silicates ne peuvent être reproduits par fusion. Cette aptitude des silicates à conserver l'état vitreux se trouve encore exagérée quand ils sont plusieurs mélangés ensemble.

D'après M. Le Chatelier (p. 244) on trouve, dans tous les cas, que le borate formé lors de la dévitrification des verres boriques est le composé défini le plus riche en anhydride borique que l'on puisse préparer directement. Les verres à bases alcalines donnent les composés : biborate de Na ou de Li et, dans les verres extrêmement riches en anhydride borique, les composés : tétraborate de Li, etc. La chaux, la baryte, la strontiane et le cuivre donnent des métaborates, la magnésie, le manganèse, le cobalt et le nickel donnent des pyrobates, etc. Le zinc donne le cosesquiborate et ainsi de suite, les réactions sont donc simples et faciles à prévoir.

Comme la viscosité de verres qui sont soumis à une cristallisation seulement sous certaines conditions est indépendante de leurs températures de cristallisation, les températures de cristallisation des verres devraient aussi être indépendantes de leur viscosité. Mais il est démontré que la viscosité, c'est-à-dire le degré de la viscosité, a une influence essentielle sur la formation de cristaux; la capacité de cristallisation diminue avec l'accroissement de la viscosité. D'après M. Le Chatelier (1897) la plupart, la totalité sans doute, des verres devraient être entièrement cristallisés à la température ordinaire;

leur point minimum de cristallisation correspondant à l'alliage eutectique, mais la cristallisation ou dévitrification ne commence à devenir pratiquement possible que lorsqu'ils sont assez chauds pour devenir pâteux. Aux températures plus basses, la plus grande solidité du verre s'oppose à la cristallisation, aux températures plus élevées, se rapprochant de la vitrification complète, le phénomène se ralentit également, parce que, de même que dans tous les cas analogues, le retour vers l'état d'équilibre se fait d'autant moins facilement que l'écart entre la température actuelle et celle d'équilibre est plus stable. La température de vitrification complète et, par suite, celle de dévitrification rapide varient avec la composition des verres.

D'après Grenet (1898) la dévitrification des verres se produit facilement à la température d'affaissement et même un peu au dessous; dans ce cas, pour qu'il y ait affaissement définitif du verre, la température doit être beaucoup plus élevée, jusqu'à ce que les corps cristallisés pendant la dévitrification fondent à nouveau et se redissolvent dans la partie vitreuse. Ici on voit affirmation du fait de transition des cristaux dans l'état vitreux.

D'après Tammann (1899 et 1903, p. 158), qui a fait des études sur la relation existant entre la température du nombre maximum des noyaux et la viscosité, il est établi, que les particules du liquide, aux températures auxquelles elles ont la capacité la plus grande de se grouper aux cristaux, perdent parfois leur mobilité par suite de forces extérieures faibles, et que le maximum de la capacité de cristallisation spontanée ne se trouve pas aux températures de frottement intérieur égal, mais dans la masse vitreuse immobile et parfois loin au-dessous de la température de ramollissement. L'auteur expose : « Quand on considère que chaque substance est capable de se présenter dans diverses formes cristallines polymorphes et que les températures de fusion et les températures du nombre maximum des noyaux de ces cristaux polymorphes peuvent être assez différentes, on est disposé, au début, à tenir pour invraisemblables des différences constantes entre ces températures et la température de ramollissement ». D'après lui (p. 49 et 53) pour la plupart des borates amorphes une dévitrification, due à une cristallisation, apparaît rapidement, à savoir: pour le métaborate de Mg déjà avant le ramollissement, pour les métaborates de Ca et Sr après la température de ramollissement de telle sorte qu'un étirage des fils ne devient plus possible. Ces observations de Tammann sont bien en accord avec les observations

faites ici sur la cristallisation de verres surtout dans le cas du système 13 (biborate de Na/oxyde de B).

D'après Day et Allen (1900) on peut faire varier le commencement de cristallisation du biborate de Na dans un intervalle de température de 250°, et la vitesse de cristallisation comme le dégagement de chaleur dépendent du procédé de refroidissement et de la nature des perturbations, c'est-à-dire de conditions fortuites, peu caractéristiques.

Schaller (1909), qui a étudié la tenacité des divers verres simples en fonction de leur composition chimique, distingue entre une courbe de l'isoténacité, une courbe de dévitrification supérieure, au-dessus de laquelle, et une courbe de dévitrification inférieure, au-dessous de laquelle chaque cristallisation serait impossible; dans le dernier cas à cause de la grande tenacité. Klooster (1911) a établi, pour le système : oxyde de Li/oxyde de Si, que les fusions riches en silice manifestent une tendance à la surfusion d'autant plus grande que la proportion de silice l'est elle-même; cette tendance à la surfusion dépend principalement de la vitesse de refroidissement et serait à rattacher à la petite vitesse de cristallisation et à la grande viscosité.

D'après M. Le Chatelier (1914, p. 234) les résistances passives considérables dans les corps solides et très durs amènent des retards considérables aux transformations, mais on peut les réduire par des actions de présence ou actions catalytiques. Pour la plupart des corps (p. 239) le point de cristallisation correspond à des températures où l'état amorphe du même corps présente encore une viscosité très faible, la mobilité des particules liquides rend alors la cristallisation très facile, tellement facile qu'on ne peut l'empêcher de se produire. Dans le cas de la silice, au contraire, le point de cristallisation correspond à une température où son état amorphe n'est plus tout à fait fluide, mais déjà notablement visqueux et peut-être même pâteux; la mobilité des particules est moindre, la cristallisation plus lente et un refroidissement même peu rapide suffit pour s'opposer complètement à toute cristallisation. Les composés binaires : silice, anhydrides borique et phosphorique et certains composés ternaires (sels) correspondant à ces acides : silicates, borates, phosphates, possèdent la propriété de garder plus ou moins facilement l'état vitreux.

Les points de cristallisation des différents composés définis (p. 242 et 361), entrant dans la composition du verre s'abaissent progressivement avec leur degré de dilution. Dans un verre renfermant un excès

de silice, le point de cristallisation de la silice s'abaissera depuis 1600° jusqu'à une certaine température minima, eutectique, où le silicate et la silice tendent à cristalliser ensemble, de même, le point de cristallisation du silicate s'abaissera progressivement à partir de son point de fusion, quand on le diluera par des quantités croissantes de silice, pour arriver au même point eutectique. En se reportant à l'accroissement continu de la viscosité avec l'abaissement de la température, il s'explique que la cristallisation des constituants des verres est souvent plus difficile que celle du même corps isolé. Il n'en est cependant toujours ainsi, parce que le mélange dans les verres de plusieurs constituants modifie en même temps la viscosité; elle semble en fait être relativement beaucoup moins modifiée que le point de cristallisation n'est déplacé, de telle sorte que le mélange rend en général la cristallisation plus difficile. Un grand nombre de verres (p. 243), réchauffés à la température à laquelle ils perdent leur solidité et commencent à devenir pâteux, peuvent cristalliser plus ou moins rapidement. L'intervalle de température, dans lequel ce phénomène se produit le plus facilement, est généralement très limité; en élevant trop la température, on dépasse le point de cristallisation et l'état amorphe, devenu stable, ne peut plus se détruire; en abaissant trop au contraire la température, la viscosité de la masse devient trop grande et ralentit indéfiniment la cristallisation.

On peut supposer que la formation initiale des cristaux dans les masses plastiques sur les parois du creuset, la soudure du couple et même à la surface libre de la masse sont aussi des phénomènes dûs à l'influence de la viscosité. L'hypothèse que les cristaux qui se forment à la surface libre possèdent une densité inférieure à celle de la masse amorphe n'est pour la plupart pas admissible. Sans doute dans tous les cas les cristaux tendent à s'échapper hors de la masse plastique, qui gêne leur développement. Cela expliquerait aussi l'action de présence de certains corps dans la masse cristallisante.

Une influence pareille à celle de la viscosité semble être exercée dans certains cas par le volume spécifique de la masse vitreuse à l'égard du volume de cristaux. Quand le dernier est le plus grand la cristallisation serait rendue plus difficile. Mais d'après Tammann (1904) le volume de la masse amorphe semble pour toutes les substances plus grand que celui de la masse cristallisée, même aux températures les plus basses. Si c'était le contraire, on pourrait penser que

c'est le volume, qui provoque l'influence du degré de la viscosité. Comme ce n'est pas le cas, il faut conclure à une action spéciale du volume spécifique, qui pour les systèmes peut être aussi importante, que sont les variations du volume spécifique de divers mélanges. Il semble que la capacité de cristallisation croît quand l'écart entre les volumes de masses cristallisée et vitreuse diminue. On pourrait peut-être chercher ici une explication pour l'action de minéralisateurs, qui influeraient simplement sur la densité (le volume) de la masse. Ainsi la silice par exemple cristallise d'après M. Le Chatelier (1914, p. 243) beaucoup plus facilement dans les verres alcalins ou plombeux qu'à l'état libre. A ce point de vue il serait intéressant d'étudier les changements du volume et puis la vitesse de cristallisation en fonction du volume dans des solutions solides cristallines (cristaux mixtes).

Il faut donc admettre que l'un ou l'autre des effets : viscosité et volume spécifique, ou tous les deux ensemble, se réunissent avec la capacité de cristallisation spontanée, produisant ainsi un effet commun, qui influence la vitesse de cristallisation. Des études ultérieures permettront seules une interprétation pour l'observation faite ici dans deux cas sur une augmentation remarquable de la cristallisation partielle d'un verre à cause d'un refroidissement accéléré par l'enlèvement du couvercle du four aux températures considérablement inférieures à la température de solidification (à 300 et 150° C).

Il faut encore citer ici les cas, où on obtient des verres par mélanges de composants, qui ni en grandes ni en petites quantités ne donnent jamais de verres, même après une trempe. Le cas contraire peut se produire. Wallace (1909) a trouvé que les mélanges du système : métasilicate de Na / métasilicate de Mg, se solidifient comme des verres dans l'intervalle de concentration 80-20 % métasilicate de Na, ce qu'il ramène à une diminution considérable de la vitesse de cristallisation et non à une décroissance de la capacité de cristallisation spontanée. Klooster (1911) a trouvé que les mélanges du système : métaborate de K / métaphosphate de K, se solidifient seulement comme des verres, et que ceux du système : métaborate de Na / métaphosphate de Na, cristallisent seulement dans l'intervalle de concentration 20-50 % métaborate de Na. M. Le Chatelier (1914, p. 361) indique le système : métasilicate de Ca / métasilicate de Mg, dont les mélanges ne peuvent plus cristalliser, même par un refroidissement lent, étant dans des proportions convenables, puis (p. 362) le système :

métasilicate de K/métasilicate de Li, dont les mélanges donnent une masse vitreuse, quand la proportion de ce dernier sel ne dépasse pas 60 %, malgré sa facile cristallisation.

Le fait que les combinaisons et les combinaisons doubles, correspondant à la relation moléculaire 2 : 1 entre l'oxyde alcalin et l'oxyde de B ne se forment que partiellement et se décomposent déjà avant que soient atteintes leurs températures de fusion, explique, que de telles combinaisons ne sont pas connues dans une forme pure et homogène. Au contraire, la démonstration de la formation des combinaisons doubles, correspondant à la relation moléculaire 2 : 3, dans l'état solide de la masse est très intéressante, car dans la nature il y a plusieurs combinaisons analogues, mais hydratées : la Pandermite et la Colémanite étant des sesquiborates de Ca avec 3 et 5 aqu., la Franclandite étant un sesquiborate de 2 Na/1 Ca avec 7 aqu., l'Hydroboracite ou sesquiborate de Mg/Ca avec 6 aqu., etc. (Rammelsberg, 1884).

Mais si la preuve des combinaisons doubles dans les systèmes 4. 5 et 9, 10 a été faite, il est surprenant que des combinaisons analogues n'aient pas pu être trouvées dans les systèmes 1, 6 et 1-1. Cette particularité a déjà été fréquemment discutée pour des systèmes qui cristallisent dans une série continue de cristaux mixtes, comme ici les systèmes 1 et 6 et beaucoup des systèmes des sels de métaux différents. On a bien trouvé quelquefois, dans de tels systèmes, en dessous du solidus, surtout aux concentrations moyennes, des effets thermiques, mais la découverte d'une relation entre ces effets et la formation éventuelle d'une combinaison double n'a pas été faite. Par suite de l'étude des systèmes 1, 6 et 11 la question est liée ici à l'important phénomène de l'isomorphisme entre les sels de K et Na. Elle demande la considération des courbes de transformation qu'on a trouvées dans ces systèmes. Il faut donner un rapide historique de tous ces phénomènes.

Ostwald (1882) a étudié la chaleur de dissolution des divers mélanges des chlorures, sulfates et carbonates de K, Na et Ba fondus en fonction de la température et a trouvé que cette chaleur est considérablement différente pour les diverses températures.

Retgers (1889) a étudié le poids (volume) spécifique de la chaleur de dissolution des divers mélanges des chlorures et sulfates alcalins, valeurs qui pour les mélanges isomorphes ne sont plus fonction additive de la composition. D'après lui il y a deux groupes des sels alca-

lins. Les sels de Na et Li de l'un des groupes forment des mélanges isomorphes entre eux comme le font les sels de K, Rb et Cs de l'autre groupe, mais on n'observe aucune miscibilité pour les sels de deux groupes entre eux, c'est-à-dire que dans ce cas il n'y a pas de mélanges isomorphes. L'auteur insiste (1890) sur la formation d'une combinaison double : sulfate de 3 K/1 Na (Glaserite), dans le système : sulfate de K/sulfate de Na.

M. Le Chatelier (1894), qui a le premier étudié la température de solidification des divers mélanges des systèmes binaires en fonction de la composition chimique, a trouvé, entre autres, pour les systèmes : carbonate de K/carbonate de Na et sulfate de K/sulfate de Na, une courbe de solidification continue avec un minimum, tandis qu'il a conclu pour le système : chlorure de K/chlorure de Na, à un point anguleux dans la courbe de solidification à la concentration d'environ 50 % mol. et 640°, ayant ressemblance avec un point eutectique. Mais Krickmeyer (1896) a constaté que les mélanges de chlorures de deux groupes alcalins de Retgers se déposent de leurs solutions aqueuses à l'état pur, et que les bromures, nitrates, aluns et feldspaths se comportent de même. Par conséquent lui, comme Bruni (1898) et Roozeboom (1898) n'ont pas admis l'existence de l'isomorphisme des sels de K et Na, malgré la concordance de leur composition chimique et de leurs formes cristallines par le fait qu'on n'a pas réussi à les obtenir par la voie artificielle. Roozeboom (1898) a développé une théorie des températures, c'est-à-dire des courbes de solidification et de transformation des cristaux mixtes, constitués par deux composants.

Kubierszky (1902) a indiqué l'existence d'une combinaison double : sulfate de 2 K/1 Na, qui serait le produit naturel : Arcanite. Van't Hoff et Barschall (1903) par suite de leurs études sur l'isomorphisme des combinaisons de K et Na, suggérées par les résultats de Retgers et Kubierszky, ont conclu que les mélanges aqueux du système : sulfate de K/sulfate de Na, en général ne donnent pas des cristaux mixtes, et que le Glaserite et l'Arcanite ne sont pas des combinaisons définies, mais que ces produits naturels seraient les chaînons terminaux d'une série continue de cristaux mixtes. Les auteurs ont même constaté une solution double entre les combinaisons doubles hydratées sulfate de 2 K/1 Mg avec 4 aqu. (Leonite), et sulfate de 2 Na/1 Mg avec 4 aqu. (Astracanite), le Leonite prend en solution solide beaucoup de l'Astracanite, et le dernier moins de Leonite.

Ruff et Plato (1903), qui ont étudié le système : chlorure de K / chlorure de Na, ont constaté une courbe de solidification continue avec un minimum à la concentration 50 % mol. et 675°, sans cependant avoir précisé, s'il s'agit d'un mélange isomorphe ou eutectique. D'après Gossner (1904) les sels de K et Na, ayant des poids moléculaires faibles, ne peuvent être considérés isomorphes ou isodimorphes, parce que les cristaux mixtes ne se produisent pas à partir des solutions aqueuses. Pour le système : sulfate de K / sulfate de Na, il a vérifié la formation de la combinaison double : sulfate de 3 K / 1 Na, et pour le système : chromate de K / chromate de Na, il a établi la formation d'une combinaison double analogue : chromate de 3 K / 1 Na.

Beketoff (1904), en poursuivant les études d'Ostwald sur les sels des halogènes avec des métaux alcalins a trouvé que les mélanges fondus changent la chaleur de dissolution considérablement entre 400 et 300°, et que, par dispersion, par une exposition prolongée à la température ordinaire ou par un réchauffement à 150-190°, les valeurs de la chaleur de dissolution se rapprochent des valeurs des mélanges mécaniques.

Kurnakow et Zemczuzny (1905), en étudiant les systèmes de K et de Na des halogènes par la méthode thermique, ont annoncé que les combinaisons de K et Na possèdent en général la propriété de former pendant la cristallisation de la masse fondue des cristaux isomorphes qui aux températures plus basses se décomposent de nouveau. Une exception serait le système : fluorure de K / fluorure de Na, qui montre d'après eux une lacune de la miscibilité. (La même a été constaté pour le système : nitrate de K / nitrate de Na, par Hissink, 1900). Pour le système : chlorure de K / chlorure de Na, les auteurs indiquent : Minimum à environ 50-51 % mol. chlorure de K et 664°, puis des températures de transformation avec un développement de chaleur considérable, ayant l'intensité la plus grande à environ 33-50 % mol. chlorure de K et 395-408°. La dernière concentration et température représentent le maximum de la courbe de transformation, dont les limites extérieures se trouvent à environ 70,70 % mol. chlorure de K et 331-320°, et à environ 20 % mol. chlorure de K et 386-373°. L'intensité des effets thermiques diminue vers les limites extérieures et la transformation ne se produit plus à des températures constantes, mais s'étale sur un certain intervalle de température à cause des retards à la transformation, de telle sorte que la décomposition des

cristaux mixtes serait complètement terminée seulement à 150-100°. L'aspect opaque des masses solidifiées confirme la décomposition. D'après les auteurs les recherches ultérieures doivent montrer si la décomposition des solutions solides dépend du phénomène de polymorphisme ou d'autres causes. Pour les systèmes : bromure de K / bromure de Na, et iodure de K / iodure de Na, donnant aussi des cristaux isomorphes Kurnakow et Zemczuzny n'ont pas trouvé de températures de transformation. Comme ils ont établi qu'il y a entre la chaleur de dissolution de ces cristaux et la chaleur de dissolution des mélanges mécaniques des différences toujours considérables, ils présumant qu'il n'y a pas décomposition des cristaux mixtes dans ces systèmes pendant un refroidissement rapide.

Kurnakow et Zemczuzny (1906) ont indiqué aussi l'existence d'une série continue de cristaux mixtes dans le système : sulfate de K / sulfate de Na, quoique dans ce système existe la combinaison double : sulfate de 3 K / 1 Na.

En discutant les résultats de Van't Hoff et Barschall, Gossner (1906) insiste sur le fait que des dissolutions aqueuses des mélanges du système : sulfate de K / sulfate de Na, ne se dépose qu'une seule combinaison cristallisée d'une composition constante, qui serait le sulfate double de 3 K / 1 Na ou Glaserite. Il n'y aurait aucune série isomorphe, et la Glaserite comme l'Arcanite seraient des combinaisons identiques. Mais Van't-Hoff et Barschall (1906) maintiennent d'après l'examen des angles des cristaux l'existence d'une solution solide (des cristaux mixtes) et n'admettent pas la formation du sulfate double de 3 K / 1 Na.

Le système : chlorure de K / chlorure de Na, a été encore plusieurs fois étudié, à savoir : par Jaenecke (1908), qui a étudié seulement 3 mélanges, par Brand (1911), par Gernsky (1913) et par Treis (1914). Seul le dernier a établi le solidus en sus du liquidus. Tous ces chercheurs ont trouvé une courbe de transformation incomplète, que Brand et Gernsky ont prolongé par des lignes pointillées jusqu'aux concentrations des composants purs, supposant sans doute que la courbe de transformation se termine comme une droite eutectique. Les valeurs de températures trouvées par tous ces chercheurs sont recueillies avec les valeurs de Kurnakow et Zemczuzny dans le tableau 17 suivant. Les valeurs de température de Brand, mises en parenthèses, indiquent à quelle température la courbe de transformation prolongée coupe les lignes des concentrations des composants

purs. Il ressort de ce tableau que, quoique les températures de fusion des composants purs adoptées par Kurnakow et Zemczuzny soient trop hautes, il n'y a pas de grandes différences pour la température du minimum de la solidification et la température du maximum de la transformation.

D'après Brand les cristaux mixtes se décomposent entre 400 et 300°, et il n'y a plus une miscibilité remarquable des deux composants en dessous de la courbe de transformation. Il n'a pu établir les parties pointillées de la courbe de transformation, parce que la décomposition commence avec un effet thermique très faible et demande un certain temps. D'après lui, le processus de la décomposition peut être suivi en lumière polarisée. Il a constaté que la décomposition commence bien à une certaine température, mais qu'elle n'est pas encore terminée à la température ordinaire, ce qui explique que les effets thermiques soient très faibles.

Tab. 17.

D'après	KCl		1 ^{re} limite de transform.		Minimum de solidificat.		Maximum de transform.		2 ^e limite de transform.		NaCl	
	Conc.	Tempér.	Conc.	Tempér.	Conc.	Tempér.	Conc.	Tempér.	Conc.	Tempér.	Conc.	Tempér.
Pour-cent moléculaires KCl												
Kurnakow et Zemcz.	100.0	790	70.70	331-320	50.00	664	33.00	406	20.00	386-373	0.00	819
Jaenecke	100.0	778	55.00	380-320	50.00	670	40.00	405	20.00	360	0.00	810
Brand	100.0	775	80.00	(310)	50.00	661	50.00	398	10.00	(333)	0.00	798
Gemsky	100.0	775	80.00	343	50.00	660	50.00	373	15.00	351	0.00	798
Treis	100.0	775	75.00	340	50.00	661	50.00	398	25.00	339	0.00	798

Si on envisage la température de transformation du chlorure de Na à 380°, trouvée ici, et le fait que les températures de transformation de Kurnakow et Zemczuzny et de Jaenecke ont été trouvées au maximum de la courbe de transformation sans, et vers les limites extérieures avec des intervalles de transformation, il paraît vraisemblable qu'il s'agit aussi dans le système : chlorure de K / chlorure de Na, d'une courbe de transformation du type 1/3 de Roozeboom, comme cela a été supposé dans le cas des systèmes 1 et 6. Le fait que les valeurs de température de la deuxième limite de concentration de la courbe de transformation se trouvent à des températures inférieures à celles de Kurnakow et Zemczuzny, fait supposer que ces températures étaient déterminées pour la limite inférieure de l'intervalle de transformation (Les valeurs de la première limite de la courbe de transformation

incomplète se trouvent même à des températures supérieures à celles qui étaient indiquées par Kurnakow et Zemczuzny).

D'après Wrzesnewsky (1909) le système : chlorure de K /iodure de K, se comporte comme le système : chlorure de K /chlorure de Na, mais la mesure de la chaleur de dissolution a prouvé qu'à 10 et 90 % mol. la chaleur absorbée est plus grande qu'à 50 % mol., ce que l'auteur adopte pour une preuve de la stabilité des premiers mélanges fondus, en accord avec le fait qu'aux courbes de refroidissement à ces concentrations il n'y a pas de points d'arrêt secondaires (températures de transformation), qui pourraient faire croire à une décomposition des solutions solides (cristaux mixtes). Il en déduit que les solutions solides de faibles concentrations sont stables et ne se décomposent que très lentement, mais qu'au contraire la décomposition atteint à 50 % mol. sa valeur maxima, ce qui a été prouvé non seulement par l'étude de la chaleur de dissolution mais par l'établissement des pressions d'écoulement.

Tandis qu'on a trouvé dans le système : chlorure de K /chlorure de Na, une courbe de transformation incomplète seulement, dont le maximum, en général, coïncide avec la concentration du minimum du solidus, Nacken (1907) et Jaenecke (1908) ont trouvé dans le système : sulfate de K /sulfate de Na, en dehors du liquidus et solidus, qu'ils ont déterminés, une courbe de transformation complète partant des températures de transformation connues des composants purs. D'après Nacken la courbe a deux minima (points eutectiques) et un maximum qui ne concorde ni avec la concentration du minimum du liquidus-solidus, ni avec celles des combinaisons supposées dans ce système. Pourtant Nacken explique la formation du sulfate $3\text{K}/1\text{Na}$ d'après son diagramme. D'après Jaenecke il y a seulement un minimum et une inflexion sur la courbe de transformation de ce système.

Sommerfeld (1911), comme suite à ses études sur les mélanges des sels par l'ultramicroscopie, qu'il a appliquée le premier à l'étude des cristaux mixtes, expose que dans le système : sulfate de K /sulfate de Na, à la température ordinaire, il ne peut s'agir que d'une miscibilité restreinte, mais il a confirmé les résultats de Van't Hoff et Barschall sur la solution double entre la Leonite et l'Astracanite. Sackur (1912) par suite de ses études cryoscopiques des divers sels expose que la capacité des sels de donner lors de la solidification, c'est-à-dire dans l'état solide des solutions solides, dépend à un degré élevé de la nature

chimique de la substance et que quelques sels isomorphes donnent des liquidus avec un maximum plan.

Zemczuzny et Rambach (1909) ont établi que les systèmes : chlorures de Cs/Na, Rb/Na, Rb/Li et K/Li ne donnent que des solutions eutectiques, mais que les systèmes : chlorures de Cs/Rb, Cs/K, Rb/K et enfin Na/Li présentent des solutions isomorphes du type 3 de Roozeboom. Dans le dernier système on a trouvé une courbe de transformation incomplète, analogue au système : chlorure de K/chlorure de Na, dont la concentration du maximum ne concorde pas avec celle du minimum du solidus. Les auteurs indiquent que l'intensité des effets thermiques de la transformation est maxima au voisinage du maximum de la courbe, et diminue à mesure que l'on s'éloigne de celui-ci, en subissant des abaissements de la température. Ils croient que ces effets thermiques sont dûs à la décomposition des solutions solides. Il est intéressant de remarquer que ces auteurs ont trouvé une température de transformation pour le chlorure de Cs (à 451°), température, qui dans les systèmes de ce sel avec le chlorure de Rb et le chlorure de K correspond au point de départ d'une courbe de transformation incomplète.

Hevesy (1910) a étudié les hydroxydes alcalins, à savoir les systèmes : hydroxydes de K/Na, K/Rb et Rb/Na. Il a trouvé pour chaque hydroxyde une température de transformation et pour chaque système une courbe de transformation complète, qui lie les températures de transformation des mélanges et des composants purs. Dans le premier système il y a une série continue de cristaux mixtes avec un minimum aussi bien pour le liquidus-solidus que pour la courbe de transformation, considérée comme une courbe double, les minima étant à la même concentration. Dans le dernier système il y a, d'après le liquidus, formation manifeste d'une combinaison double : hydroxyde de 1 Rb/2 Na.

Il faut encore renvoyer ici aux systèmes isomorphes : métaborate de K/métaborate de Na, pour lequel Krooster (1911), et carbonate de K/carbonate de Na, pour lequel Amadori (1913) ont trouvé une courbe de transformation incomplète, dont le maximum coïncide avec la concentration du minimum du solidus. Amadori (1912) a aussi trouvé pour les systèmes : carbonate de K/sulfate de K et carbonate de Na/sulfate de Na, une série continue de cristaux mixtes et une courbe de transformation incomplète, prenant naissance aux températures de transformation connues des sulfates.

Truthe (1912), qui dans le cas des systèmes des cyanures et chlorures alcalins voulait établir si par voie humide on arrive aux mêmes sels doubles que par voie sèche, a établi : Dans les systèmes : métaborate de K/métaborate de Na et cyanure de K/cyanure de Na, le minimum du solidus et le maximum de la courbe de transformation incomplète se trouvent à la même concentration. Dans les systèmes : chlorure de K/chlorure de Na et chlorure de Na/chlorure de Li, cet accord ne serait pas prouvé, mais vraisemblable. L'auteur en déduit qu'une décomposition des cristaux mixtes dans ces systèmes est difficilement acceptable, mais qu'il se forme vraisemblablement à partir des cristaux mixtes une combinaison d'une formule simple, correspondant au minimum du liquidus. Il appuie cette supposition par les faits suivants :

1° Qu'il se produit fréquemment une réaction dans les cristaux mixtes de plusieurs sels de K et de Na.

2° Que le maximum de la courbe de transformation se trouve tout proche d'une concentration qui répond à une relation simple (surtout 4 : 1).

3° Que la chaleur de formation d'une combinaison de formule générale : « K-Na-Acide » est exothermique.

Il conclut qu'il n'y a pas toujours accord entre les sels doubles obtenus à partir de solutions et ceux obtenus à partir de fusions ou de conglomerats cristallins. Mais certains sels ont même formule, les quantités obtenues diffèrent avec le mode de préparation.

Sandonnini (1914) a étudié les systèmes binaires des chlorures des métaux mono et bivalents. Pour les systèmes : chlorures de Li/Ca, Ca/Sr et Ca/Mn il a trouvé, en dehors du liquidus-solidus avec minimum, une courbe de transformation incomplète avec un maximum dont la concentration coïncide avec la concentration du minimum du liquidus-solidus.

Enfin Niggli (1919) a annoncé que les maxima dans des séries continues de cristaux mixtes ne sont pas fréquents en général, mais il semble qu'ils sont en liaison étroite avec la formation de molécules doubles (ou somme toute, d'associations) dans le liquide en fusion.

Considérant tous les résultats obtenus antérieurement sur les études des systèmes isomorphes, on peut conclure que les températures de transformation, qui donnent des courbes incomplètes, sont dues à des véritables transformations et non seulement à une décomposition des cristaux mixtes. Les courbes de transformations incom-

plètes doivent donc se terminer aux températures de transformation des composants purs. Il est invraisemblable que le commencement d'une décomposition des cristaux mixtes, qui s'étend à plusieurs 100°, puisse se faire remarquer par des températures de transformation telles qu'elles étaient observées. Aussi dans les systèmes isomorphes, où on a trouvé une courbe de transformation complète, celle-ci s'achevait aux températures de transformation des composants purs, et on n'a pas trouvé les températures de transformation ultérieures qu'on aurait pu attribuer à une décomposition des cristaux mixtes, quoique une telle décomposition soit établie (système : sulfate de K/sulfate de Na).

Le fait que les concentrations du maximum de la courbe de transformation et du minimum du liquidus-solidus coïncident a été aussi observé ici pour les systèmes : carbonate de K/carbonate de Na et métaborate de K/métaborate de Na. En même temps il a été établi que dans ces systèmes, les concentrations des points minimum-maximum se trouvent plus rapprochées de ce composant dont la température de fusion est plus élevée. Ce n'est pas en accord avec la règle des cristaux mixtes de Tammann, d'après laquelle les cristaux ayant les températures de fusion plus élevées forment une série de cristaux mixtes plus longue que ceux ayant les températures de fusion plus basses. Cette règle, généralement valable pour les alliages, est d'une utilisation restreinte pour les substances non métalliques, comme l'a montré Wallace (1909) pour les silicates.

Dans le cas du système 1 les minimum-maximum se rapprochent bien de la concentration 56,58 % carbonate de K, correspondant à la relation moléculaire 1 : 1, mais dans le système 6 ils s'écartent de la concentration 55,44 % métaborate de Na, correspondant à la même relation moléculaire. Par conséquent, les diagrammes ne permettent pas de conclure à la formation d'une telle combinaison. Mais il serait quand même possible qu'une telle combinaison se forme partiellement, donnant ainsi lieu à un équilibre entre une réaction chimique de deux composants, amenant à la formation d'une combinaison, d'une part, et une réaction physique de deux composants, tendant à la formation d'une solution solide (des cristaux mixtes) des deux composants, d'autre part, l'équilibre dépendant principalement de la température. Dans ce cas la formation d'une combinaison n'est pas visible seulement parce que cette combinaison contribue à la formation des cristaux mixtes. La décomposition des cristaux mixtes, qui

d'après les recherches antérieures s'étale jusqu'à la température ordinaire, serait donc à considérer comme une décomposition de cristaux mixtes au bénéfice de la formation ultérieure de la combinaison de telle sorte qu'à une certaine basse température l'équilibre entre la combinaison et la solution solide serait déplacé complètement au profit de la combinaison. Ce n'est que si le minimum ou maximum d'une série continue de cristaux mixtes (types 3 et 2 de Roozeboom) tombait justement à la concentration de la combinaison présumée, qu'on pourrait conclure à la formation complète d'une combinaison, formant des cristaux mixtes seulement avec chaque composant seul (analogue type 1 de Roozeboom). Mais une telle situation est à peine possible et on peut donc expliquer l'écart de la concentration du minimum ou maximum de la concentration de la combinaison présumée en supposant qu'à la formation réciproque des cristaux mixtes entre les deux composants participe encore la combinaison formée comme un troisième composant.

La situation dans le cas du système 11 est encore plus embrouillée. Antérieurement on envisageait très souvent une loi d'additivité de verres de compositions différentes. Winkelmann (1893) entre autres a conclu à l'existence de cette loi pour la chaleur spécifique et à sa probabilité pour d'autres propriétés physiques, telles que la conductibilité calorifique, etc. Paalhorn (1894) a essayé d'établir une telle loi pour la conductibilité calorifique.

Grenet et Chatenet (1896) et Grenet (1898) voulaient établir, sur des verres simples et recuits, s'il n'existe pas une loi additive pour la variation de la dilatation et des températures d'affaissement avec la composition chimique. Ils ont trouvé que les anomalies de fusibilité correspondent à celles de dilatation et que pour ces propriétés comme aussi pour les températures de recuit et de trempe en fonction de la composition chimique il n'y a pas de relations simples et générales.

Au contraire Day et Allen (1900), de leurs études sur l'isomorphisme des feldspaths, déduisent que les températures de fusion d'un système sont dans un rapport linéaire avec les températures des composants, la courbe du diagramme est une droite. De chaque mélange fondu la phase solide, qui se sépare, a la même composition que le liquide restant. Donc d'après eux la relation entre les divers feldspaths est simplement additive, les phases liquide et solide ont même composition.

Par analogie il est intéressant de mentionner les cas de cristallisa-

tions des verres où on a conclu à la formation des séries continues de cristaux mixtes, quoiqu'il n'y eut pas d'intervalle de cristallisation, c'est-à-dire le commencement et la fin des cristallisations coïncident pratiquement. De telles observations étaient faites par Wallace (1909) dans le cas des systèmes : métasilicate de Na /métasilicate de Ca et métasilicate de Na /métasilicate de Sr, par Ponomarev (1914) pour le système : borate de Na /oxyde de B. Il s'ensuit que dans ces cas les cristaux mixtes devaient avoir même composition que le liquide.

D'après Bingham (1906) la fluidité des solutions de divers liquides est une fonction linéaire de leur composition, quand ils se dissolvent sans grandes variations de volume. Mais (1911) quand il y a contraction, il y a une remarquable diminution de la fluidité, ce qui est en discordance avec la règle linéaire. Greiner (1907) n'a pas trouvé un rapport régulier entre la viscosité des mélanges fondus et complexes de silicates et celle des composants. Staley (1912) a confirmé cette propriété pour les borates.

D'après M. Le Chatelier (1914, p. 299) Schott a admis *a priori* la loi d'additivité au calcul des densités, mais (p. 314 et 328) les recherches plus récentes ont complètement mis en défaut cette loi trop simple.

D'après Turner et English (1915) la viscosité des solutions binaires est une propriété additive, et un maximum de la courbe isotherme viscosité-composition indique pour la plupart, mais non pour toutes, la formation de complexes moléculaires, qui doivent être généralement dans un état de dissociation partielle. Les maxima ou minima indiquent un changement dans la complexité moléculaire, et la grandeur de la déviation de la ligne droite doit donner à chaque température une idée sur le degré de dissociation des complexes moléculaires.

Samsoen (1927) confirme le résultat de Grenet pour la dilatation et met en défaut, même pour les verres industriels, la règle additive.

Ici les liquidus des systèmes vitreux, établis par l'observation du processus de fusion, et les solidus comme les courbes limites de consistances, établis par la mesure de la viscosité, ne montrent pas des rapports linéaires entre les composants. Comme les solidus et les courbes limites représentent plus ou moins les courbes isoviscosométriques, cette conclusion se rapporte aussi à la viscosité. La loi d'additivité ne trouve pas confirmation. La question, s'il y a une relation entre les maxima et minima des courbes et des complexes moléculaires en dissociation reste ouverte. On renvoie aux résultats de

Staley (1912) sur la viscosité des borates vitreux, qui en général se trouvent confirmés ici.

En ce qui concerne les courbes de fusion et de solidification doubles dans les systèmes 7-10, une interprétation de ce phénomène n'est pas facile. Il faut d'abord penser à de véritables mélanges eutectiques, qui ne se cristallisent que partiellement. A chaque concentration correspondrait un équilibre entre une partie cristallisée et une partie vitreuse, équilibre qui se déplacerait toujours plus au profit de la masse vitreuse avec l'accroissement de la teneur en composant vitreux. Mais on pourrait aussi bien envisager une miscibilité double de beaucoup de biborate dans le métaborate, donnant ainsi des mélanges eutectiques, et de moins de métaborate dans le biborate, donnant des mélanges vitreux. Dans ce cas il serait possible que ce soit justement la formation des solutions doubles qui empêche dans les systèmes 7-10 la formation à l'état liquide des combinaisons qui ne peuvent se produire qu'à l'état solide, où la solubilité réciproque serait diminuée. Comme conséquence de cette hypothèse on serait amené dans les systèmes 7-10 à penser à l'existence d'un équilibre entre les solutions solides doubles et la combinaison en formation.

On a déjà constaté la formation des solutions doubles pour des sels cristallins en solutions aqueuses. Une telle solubilité double a été établie par Wyruboff (1881) pour le système : chromate de K / chromate d'ammonium, par Gossner (1904) pour le système : sulfate de KH / sulfate d'ammonium, et par Van't Hoff et Barschall (1903) pour le système : Leonite / Astracanite.

Finalement il faut encore citer ici, que Mazzetti et Carli (1926) ont étudié le système : oxyde de Li / oxyde de B, dans l'intervalle de concentration 32,00 à 5,10 % oxyde de Li d'après la méthode de Tammann, utilisée aussi par Ponomarev (1914) pour l'étude du système : biborate de Na / oxyde de B. D'après les auteurs les deux composants se dissolvent dans toutes les proportions et donnent, pour les mélanges riches en oxyde de Li des masses cristallines, pour les mélanges riches en oxyde de B des verres transparents, qui se dévitrifient facilement même jusqu'au 95 % oxyde de B, donnant ainsi des combinaisons 1 : 1 jusqu'à 1 : 5, c'est-à-dire des méta, bi, tri, tétra et pentaborates de Li. Le temps d'équilibre dans les mélanges vitreux croît avec la contenance en oxyde de B.

XII

RÉFLEXIONS THÉORIQUES SUR LES VERRES

La constitution des verres comme la cause de leur état plastique et de leurs transformations sont jusqu'ici inconnues. Ces questions ne sont pas encore assez profondément étudiées, et les chercheurs qui s'en sont préoccupés ont abouti à des conclusions différentes. Le phénomène de l'état plastique dans toute matière en général et dans des verres en particulier mérite un intérêt singulier.

D'après la théorie de Maxwell (1868) la relaxation s'accroît rapidement pendant la transition de l'état fluide à l'état plastique et solide, et s'approche, pour une température toujours plus basse, d'une valeur où elle devient infiniment grande ou au moins trop grande pour être mesurée. Il en résulte qu'une substance solide serait une substance d'une viscosité infinie. D'autre part Obermeyer (1877) compare une substance solide à un liquide d'un frottement intérieur très grand.

Quincke (1868), en déterminant la constante de capillarité de métaux et de verres par la formation de gouttes, a résumé, que les diverses façons, dont se comporte une même substance qu'elle soit à l'état cristallisé ou dans un état quelconque, montrent une continuité plus ou moins évidente des propriétés des corps solides et liquides.

Poyntig (1887) suppose que la plasticité de substances cristallines sous l'action de fortes pressions est due à une fusion partielle pendant la déformation. En ce qui concerne les cristaux liquides, Schenk (1898) explique, qu'il y a pendant la transition dans l'état solide ou liquide le changement d'une partie au moins des propriétés, comme le volume, les tensions superficielles, etc.

Tammann (1899) exprime qu'on ne peut baser sur la valeur de la viscosité une définition de l'état fluide, comme d'une part les solides amorphes présentent une viscosité comme les solides cristallins, et comme d'autre part les cristaux liquides présentent une viscosité comme les liquides. Cette définition serait seulement possible par

l'établissement d'une discontinuité d'une partie au moins des propriétés. Comme pendant la transition de l'état liquide dans l'état solide-amorphe les propriétés changent d'une manière continue, il conclut que les dites substances solides-amorphes ne sont que des liquides surfroidis (surfondus).

Day et Allen (1900) admettent qu'à l'état visqueux (l'état plastique) le liquide se trouve peut-être en équilibre instable par suite d'une orientation particulière de molécules, comme dans le cas de cristaux liquides (démons de Maxwell). Mais ils repoussent la définition de Maxwell d'une substance solide. D'après ces auteurs l'état plastique du biborate de Na n'est pas une conséquence nécessaire de la composition chimique de ce corps, mais est plutôt dû à sa nature physique.

D'après Niggli (1902) l'écoulement des substances cristallisées à travers des tubes sous fortes pressions n'est pas la conséquence d'une fusion préalable, mais la plasticité ou le frottement intérieur réciproque est une propriété des cristaux qui croît rapidement avec la température et la pression exercée.

Wietzel (1921) croit que le phénomène observé pour les métaux de devenir mous avant d'avoir atteint leur température de fusion est à rapprocher du fait qu'une transformation rapide et réversible ne s'effectue pas seulement en un point, mais dans un intervalle de température, quoique les propriétés physiques (chaleur de cristallisation, coefficient de dilatation cubique et linéaire, les angles des cristaux, l'indice de réfraction, l'intensité de la biréfringence et de la rotation) présentent un saut à la température de transformation.

Se basant sur l'interprétation : l'état plastique est un état limité à un certain intervalle de température, dans lequel la transition de la viscosité s'effectue graduellement, cet intervalle de température était considéré ici comme un intervalle de fusion entre la phase solide et liquide analogue aux mélanges isomorphes (solutions solides). N'est pas exclu le cas où une solution solide se produit véritablement même pour les substances, qui en général sont considérées comme des substances pures. Par exemple pour la silice et l'oxyde de B amorphes par dissolution d'eau, qui est toujours présente dans de telles substances et il semble même qu'à la température de fusion de ces substances elle ne se dégage pas complètement.

Robiquet (1821) a constaté indubitablement et quantitativement le dégagement d'eau de l'oxyde de B lors du ramollissement. Aussi sur

certaines silicates naturels (des zéolithes) il est reconnu qu'ils contiennent de l'eau en solution solide. Allen et Clément (1908) ont vérifié surtout pour le trémollite et puis pour d'autres silicates naturels, qu'ils contiennent de l'eau dans une solution solide, car son dégagement par une élévation de la température ne s'effectue que graduellement et sans un changement subit de l'homogénéité et des propriétés ; par conséquent l'eau ne peut être retenue ni mécaniquement ni chimiquement. Il est possible qu'un phénomène semblable se présente même dans les verres proprement dits.

De même que l'état plastique des masses vitreuses ressemble à la plasticité des masses cristallines, il a une certaine ressemblance avec la plasticité des masses (pâtes) céramiques aux températures ordinaires, où la composition (la teneur en eau) aussi joue un rôle principal. Pour les verres industriels certains constituants (silice et oxyde de B), attirant de l'eau, causent leur plasticité, pour les masses céramiques certains composés à base de silice (argile, kaolin) causent leurs propriétés plastiques et ont une grande avidité pour l'eau. D'après M. Le Chatelier (1914, p. 455) les deux variétés de Kaolinite : kaolin et argile ont la propriété de former avec l'eau des pâtes plastiques, ce qui tient à la structure lamellaire très fine de leurs éléments constitutifs. Toutes les poudres fines (p. 481), quelle que soit leur nature chimique (la potée d'émeri, le blanc de Meudon, le mica et la glauconie broyées) possèdent une certaine plasticité, bien inférieure cependant à celle de l'argile. La plasticité (p. 483) est une conséquence directe de l'existence d'une tension superficielle dans les liquides. Une pâte plastique renferme toujours une certaine quantité d'air. Ces vides intérieurs donnent naissance à une infinité de petits ménisques capillaires dans des espaces vides ne dépassant pas 1 millième de millimètre de diamètre. Dans des espaces semblables les tensions capillaires provoquent des efforts pouvant atteindre 1 kg. et plus par centimètre carré. Cela suffit pour se rendre compte de la tenacité des pâtes, augmentée encore par le frottement des grains solides les uns contre les autres. Lors de la déformation les lamelles peuvent se déplacer l'une par rapport à l'autre sans cesser de rester en contact.

Il faut noter que de même que l'état plastique des verres était subdivisé ici, au total, par quatre limites de consistances, Attbererg (1911) a indiqué pour la plasticité des masses céramiques sept limites de consistances.

Chaque verre condense de la vapeur d'eau à sa surface. D'après

M. Le Chatelier (1914, p. 270) des verres abandonnés pendant longtemps dans les locaux humides se chargent d'eau sur une certaine épaisseur, sans que cela résulte d'une décomposition appréciable, car les verres ne perdent aucunement leur transparence. Si toutes les poudres absorbent de l'eau à l'air libre, les poudres des masses vitreuses le font singulièrement. Ce sont les poudres de mêmes substances, qui seules ont la capacité de fritter ensemble avant le ramollissement de la masse (Day et Allen, 1900). Quoique le processus de la fritte doive se produire dans des poudres sans contenance d'eau, les pores de la masse frittée, qui diminuent avec l'accroissement de la température, démontrent la présence d'une substance gazeuse. Donc il est vraisemblable que dans ce processus, jusqu'ici non élucidé, l'eau joue un rôle considérable. D'après M. Le Chatelier (1914, p. 36) la silice calcinée, une fois refroidie, reprend très vite à l'air de l'eau hygrométrique (15 % après 24 heures). Ce serait là une propriété commune à toutes les matières pulvérulentes très fines; l'alumine, le charbon de bois, l'argile la possèderaient à un degré plus marqué encore. La silice calcinée et mouillée avec de l'eau (p. 74) n'abandonne cette eau que d'une façon incomplète, même dans le vide; et la proportion qu'elle conserve varie à la fois avec la tension actuelle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère où elle se trouve, et avec les états antérieurs d'humectation par lesquels la matière est passée. La silice dite hydratée (p. 75) peut contenir 0,1 à 300 molécules d'eau, propriété, qui n'existe même pas pour les zéolithes, car leur teneur en eau est entièrement déterminée par les conditions actuelles de température et de tension de vapeur. La silice hydratée perd toute son eau par dessiccation à 100° sous la pression atmosphérique ou dans le vide à la température ordinaire. La calcédoine (p. 207) commence entre 100 et 200° par perdre son eau. En admettant ici que l'eau soit en solution solide dans la silice vitreuse, la calcédoine pourrait être considérée comme un conglomerat entre la silice cristallisée (quartz) et la silice vitreuse, quartz et calcédoine ayant les mêmes températures de transformation et la calcédoine une densité intermédiaire entre celles du quartz et de la silice vitreuse.

D'après M. Le Chatelier (1914, p. 374) dans certains cas l'eau combinée aux silicates doit être considérée comme de l'eau de constitution (Apophillite, Kaolinite). En dehors de l'eau de constitution (p. 373) les sels poreux, comme ils le sont toujours après s'être effleuris (élimination de l'eau, accompagnée d'une destruction de l'édifice cristalline),

retiennent mécaniquement de l'eau condensée dans leurs pores. Il faut parfois atteindre une température très élevée pour éliminer les dernières traces d'eau. Un groupe important des silicates hydratés (p. 374), connu sous le nom de zéolithes, possède la propriété de perdre une partie de leur eau sans changer de forme cristalline, ni perdre leur transparence.

Les inclusions d'eau, etc., dans le quartz (Le Chatelier, 1914, p. 121) sont un appui de l'hypothèse d'une solution solide avec de l'eau dans le cas de la silice vitreuse. De même pour les silicates. D'après M. Le Chatelier (1914, p. 375) les silicates donnent lieu au point de vue du rôle de l'eau, à une difficulté particulière, que l'on ne rencontre pas avec les sels solubles ordinaires. Certains silicates parfaitement cristallisés, optiquement homogènes et en fragments volumineux, renferment de très petites quantités d'eau, dont la présence ne peut être attribuée à des phénomènes de condensation superficielle, en raison de l'absence de porosité de la matière.

En ce qui concerne la porosité des produits céramiques, M. Le Chatelier (1914, p. 490) exprime qu'au fur et à mesure que l'eau s'évapore, l'emplacement qu'elle occupe est en partie remplacé par de l'air, mais incomplètement parce que le retrait, qui accompagne toujours la dessiccation et la cuisson de pâtes argileuses, diminue le volume des vides. Pour les pâtes fusibles (p. 491), comme celles de porcelaine et de grès, la porosité peut même arriver à s'annuler complètement. La porosité dépend encore de la proportion initiale d'eau de gâchage.

Pendant la fusion des verres il y a toujours un dégagement de bulles. Ce phénomène se présente le plus fortement pour l'oxyde de B et la silice. Dans le dernier cas les bulles étaient la cause de longs insuccès de la fabrication du verre de quartz pur. Dans l'industrie des verres les bulles causent un des plus importants et plus désagréables défauts de fabrication. Elles sont considérées comme des bulles d'air, de vapeurs alcalines et aussi de vapeur (gaz) d'eau. Pour les constituants oxyde de B et silice, le dernier cas seulement semble possible. D'après M. Le Chatelier (1914, p. 85) pour chasser les dernières bulles d'air d'un verre ordinaire il faut le chauffer jusqu'à 1400° et maintenir cette température pendant un temps pouvant s'élever de douze à vingt-quatre heures. M. Le Chatelier (p. 86 et 136) explique les bulles dans la silice fondue par la transformation allotropique de la matière initiale (quartz) vers 600°, accompagnée d'une augmentation importante du volume. La transformation se faisant progressivement d'un

point à l'autre de la masse, provoquant l'éclatement entre les parties transformées et non transformées, qui se réunissent par fusion en emprisonnant, sous forme des bulles, l'air primitivement contenu dans les fentes. On doit noter ici le fait qu'il existe généralement au milieu de la partie renflée des larmes bataviques (gouttes de verre trempées par l'eau, se formant surtout facilement pour l'anhydride borique) une grosse bulle gazeuse dont la grandeur diminue par un refroidissement lent et augmente par un refroidissement rapide (Le Chatelier 1914, p. 255). Luynes (1873) a précisé d'après l'étude de ces larmes bataviques la nature du verre trempé par la présence de tensions de signes contraires.

Comme les verres, dès le début de leur ramollissement sont nettement perméables aux gaz qui traversent ainsi les enveloppes destinées à les renfermer (Le Chatelier, 1914, p. 272), il y a peut-être ici aussi un rapport avec le dégagement permanent des bulles lors de la fusion des substances vitreuses.

Quoique dans certains cas on pourrait ramener une plasticité irrégulière des masses cristallines (des métaux) à une dissolution des substances gazeuses, on ne pourrait expliquer par cette hypothèse seule le ramollissement et l'épaississement au-dessous de la température de fusion de toutes les substances montrant ce phénomène ; par exemple cela n'aura pas lieu pour les éléments simples à l'état vitreux, dont on est sûr qu'ils ne contiennent aucune trace d'un gaz étranger.

L'état plastique des verres est lié à l'état solide-amorphe, dont il fait l'intermédiaire à l'état liquide. On peut supposer qu'il n'existe qu'un état solide amorphe, c'est-à-dire que l'état solide-amorphe de toutes les substances est dû à une seule et même cause. Au delà de cette cause commune ils pourraient exister dans certaines substances d'autres, comme par exemple chez les verres la dissolution d'eau. Veut-on trouver cette cause commune, il faut considérer toutes les diverses phases de l'état solide, c'est-à-dire la phase amorphe et les diverses phases cristallines (polymorphes).

Il se pose d'abord la question suivante : Quelle est la différence entre l'état solide-amorphe et l'état cristallin? question, qui jusqu'ici n'est pas résolue. Le fait qu'une phase solide-amorphe peut coexister avec diverses modifications cristallines et que ces dernières peuvent passer de l'une à l'autre comme dans l'état solide-amorphe et inversement; le fait toujours plus évident qu'une masse solide-amorphe a

une température de fusion singulière comme chaque modification cristalline, puis l'existence des températures de transformation, vérifiée dans des masses vitreuses, amènent à la conclusion que l'état solide-amorphe n'est pas un état instable, comme cela est supposé la plupart du temps, mais qu'il représente une phase particulière de l'état solide de la masse comme chaque modification cristalline. Sous cette conception il faut soumettre l'étude de l'état solide-amorphe aux mêmes considérations qui sont utilisées pour l'étude de l'état cristallin.

Tammann (1898 et 1903, p. 131 et 156) expose que plusieurs modifications de cristaux polymorphes peuvent se former l'une après l'autre ou simultanément et qu'il y a aussi des cas où la limite entre la phase isotrope et cristalline devient le lieu géométrique pour la formation d'une nouvelle espèce des cristaux.

Pour expliquer le polymorphisme, c'est-à-dire les diverses modifications ou phases cristallines, il a trois hypothèses : Hypothèse structurale, atomique et moléculaire. Dans le premier cas, adopté depuis le plus longtemps, il s'agit d'un changement dans la structure des molécules, c'est-à-dire d'un groupement différent des atomes dans les molécules. Dans le deuxième cas, indiqué par Sosman (1917) il s'agit d'un groupement différent des atomes entre plusieurs molécules. Dans le dernier cas on peut distinguer d'après Zincke (1876) entre un groupement différent des molécules uni-moléculaires (molécules chimiquement identiques, orientées d'après des lois différentes) et la présence des molécules distinct-moléculaires (molécules liées aux agrégats d'une grandeur différente). Sosman (1922) a développé sur le polymorphisme de la silice une hypothèse tri-atomique, d'après laquelle il explique bien aussi l'état solide-amorphe.

Seront cités ici quelques travaux intéressants sur la constitution et les transformations de l'état amorphe, considérant surtout les verres proprement dits.

Graham (1862) a entrepris ses études sur la transpiration des liquides à partir du fait que les solutions aqueuses des hydrates se distinguent par des maxima évidents de frottement intérieur, et en supposant que la transpiration (viscosité réciproque) des liquides serait en connexion étroite avec leur constitution.

Obermeyer (1877) considère les résines comme des liquides d'un frottement intérieur très grand, ayant une tension superficielle comme les liquides et donc désignées légitimement comme des subs

tances liquide-tenaces. Il considère la glace comme appartenant à ces substances. D'autre part il croit que le frottement intérieur des substances molles (par exemple : argile plastique, suif) n'obéit pas aux mêmes lois, différence qui peut être prévue d'après les constitutions moléculaires différentes de ces substances. Mais aux pressions très élevées la plupart des substances se comporteraient comme des liquides.

Pribram et Handl (1878) ont constaté que la tenacité augmente pour la plupart des combinaisons liquides homogènes à peu près proportionnellement au poids moléculaire (sauf pour l'alcool butylique) et en concluent qu'il y a bien une connexion entre la constitution et la tenacité, mais cette connexion ne se montre que très incertaine et que la température exerce sur la tenacité l'influence essentielle.

Lehmann (1889) par suite de ses études sur les cristaux coulants et la structure des liquides cristallins, et en considérant les combinaisons moléculaires; parmi lesquelles il compte les sels contenant l'eau de cristallisation et les sels doubles, a conclu à l'association des molécules des cristaux. Groth () a conclu à la complexité des molécules d'après les phénomènes élémentaires que montrent les cristaux.

D'après Ramsay et Shields (1893), et Ramsay et Aston (1894) les liquides montrent pour la plupart un poids moléculaire, qui peut être calculé de leur formule chimique, sauf les combinaisons organiques contenant le groupe hydroxyle, comme les alcools et les acides gras, qui montrent dans l'état évaporé, ainsi que l'acide acétique, une tendance à la formation des molécules complexes.

D'après M. Le Chatelier (1897) les verres sont de véritables dissolutions, dans lesquelles, en raison de leur défaut de fluidité, la cristallisation, le retour à l'équilibre de saturation est très difficile, souvent même impossible. Dans le cas même où il est possible, il ne se fait qu'avec une extrême lenteur.

Considérant les deux états de la matière comme des modifications allotropiques proprement dites, M. Le Chatelier énonce que des modifications allotropiques existent aussi bien dans l'état cristallisé que dans l'état amorphe et se manifestent tout d'abord par l'existence chez un même corps de plusieurs formes cristallines différentes en nombre limité et sans passage continu de l'une à l'autre (polymorphisme). En entrant en combinaison, elles donnent des composés chimiques identiques. L'existence des modifications allotropiques dans l'état amorphe serait beaucoup plus difficile à reconnaître. Il ne

serait presque jamais possible, sauf peut-être pour le soufre mou et le soufre fondu ordinaire, de conserver à une même température 2 modifications allotropiques d'un même corps ; il n'y a pas de différence des propriétés, qui caractérisent les changements de forme cristallines. La transformation s'effectuerait donc, contrairement à ce qui a lieu dans l'état cristallisé, d'une façon continue et progressive, mais pratiquement totalement dans un intervalle limité de température. Dans la période de transformation, M. Le Chatelier admet que les deux modifications extrêmes coexistent mêlées ensemble et que les propriétés du mélange seules varient d'une façon continue avec la température, ce qui serait, d'ailleurs, tout à fait conforme aux lois générales de la mécanique chimique. D'après M. Le Chatelier les caractères utilisés pour l'étude de l'allotropie amorphe sont :

1^o Dans le cas de gaz et vapeurs : Toute dérogation importante à la loi de dilatation de Gay-Lussac.

2^o — de liquides :

a) Changement rapide de chaleur spécifique,

b) — de viscosité spécifique,

c) — de tension capillaire.

3^o — de solides amorphes : a et b précédents.

Zulkowski (1899) a étudié le premier la constitution de verres sur les silicates et borates simples et a établi les formules structurales de ces combinaisons.

Schenk (1898) a constaté des cas d'isomorphisme entre les cristaux liquides et a établi que les cristaux liquides peuvent être comparés avec les cristaux solides non seulement à l'égard des propriétés optiques mais encore de toutes les autres propriétés. Leur température de transformation s'interprète comme une température de fusion. Il a (1905) établi que la structure des cristaux liquides est indépendante de leurs rapports avec les phases cristalline et amorphe.

Tammann (1904) s'est posé la question : Tous les corps peuvent-ils être amenés à l'état amorphe ? Il a trouvé, que par un refroidissement rapide la majeure partie des matières se solidifie comme des verres, et que dans les combinaisons du carbone les groupes hydroxyles favorisent la surfusion des liquides. En ce qui concerne la stabilité des matières amorphes, il a constaté qu'aux températures plus basses la vitesse de cristallisation devient si petite, qu'une transformation

n'est pas possible et qu'aux températures égales, les matières cristallines semblent moins actives que les matières amorphes. Enfin il a énoncé que pendant la transition de l'état liquide dans l'état solide-amorphe, de toutes les propriétés, seule la viscosité change très considérablement, mais non d'une manière discontinue, ce qui est différent de la transition entre l'état liquide et l'état cristallisé, et que rien n'empêche donc de considérer les matières amorphes comme des liquides surfondus.

Schaller (1909) considère les verres comme liquides surfondus avec un grand frottement intérieur et estime qu'ils sont pour la plupart des solutions sursaturées. Sommerfeld (1911) considère les verres à l'égard des cristaux mixtes comme l'autre classe des solutions solides.

Bingham (1909) recommande de déterminer le poids moléculaire de liquides par la viscosité. Il énonce (1910), que les composants associés ont une augmentation de la viscosité proportionnelle à leur association, et que les substances colloïdales, qui possèdent un poids moléculaire très grand, exercent une influence énorme sur la viscosité de leur solution.

Tammann (1912) expose que les liquides qui sont des mélanges de complexes moléculaires, comme l'eau, acide acétique et acide formique, phénol et soufre tendent à produire plus d'une forme cristalline.

Rinne () exprime, que tous les types du polymorphisme peuvent être présents, un dans une substance, un dans une autre, ou qu'il peut se montrer une véritable gradation d'un type polymorphe à l'autre.

D'après M. Le Chatelier (1914, p. 240) les différents composés définis, silice et silicates, peuvent se mêler sous l'état amorphe et donner ainsi des solutions solides également amorphes, qui constituent essentiellement ce qu'on appelle dans l'industrie les verres. Ces dissolutions ont toutes les propriétés des solutions liquides ordinaires, à l'exception de celles qui dépendent du coefficient de viscosité, c'est-à-dire qu'elles n'auront pas la fluidité des solutions aqueuses, que les phénomènes d'équilibre chimique ne se manifesteront que d'une façon très incomplète ; le plus souvent, les équilibres de saturation, si intéressants dans l'étude des solutions liquides, ne se produisent pas. L'état stable pour tous les verres à la température ordinaire correspondrait à une cristallisation complète de tous les éléments. Néanmoins leur aptitude de cristallisation (p. 361) est beaucoup moindre que celle de la silice

ou des silicates pris isolément. Mais de même qu'en raison de la viscosité trop grande de la silice et des silicates métalliques amorphes, la surfusion de chacun de ces composés définis pris isolément, s'obtient très facilement, souvent même sans qu'on la veuille, ainsi leurs mélanges restent à l'état de sursaturation. Tous les verres, sans aucune exception, sont à la température ordinaire hors d'équilibre. Les verres peuvent également dissoudre et conserver à l'état amorphe des corps qui n'auraient pas isolément la propriété de prendre cet état. Les verres ordinaires par exemple tiennent généralement en dissolution du chlorure et du sulfate de Na. Ils peuvent également retenir ainsi à l'état amorphe certains silicates, qui, pris isolément, cristallisent facilement, comme les silicates de Mg et Li.

Les verres dans l'état amorphe (p. 253) ne présentent pas plusieurs variétés, comme le soufre fondu. Indépendant des phénomènes d'équilibre (p. 264), dits saturation, c'est-à-dire se produisant entre les verres et des corps cristallisés solubles dans le même verre, il peut se produire dans les verres des réactions entre corps dissous, sans séparation d'aucun corps cristallisé, de la même façon que cela se produit dans les dissolutions liquides, et ces réactions peuvent donner lieu à des phénomènes d'équilibre se déplaçant avec la température. Mais l'observation des phénomènes (p. 265) sera beaucoup plus difficile en raison des résistances passives qui s'opposent aux réactions, surtout aux réactions presque équilibrées, dans lesquelles la puissance disponible est faible. En montant vers la température élevée (p. 267) le système se déplace dans le sens qui correspond à une absorption de chaleur. On observe (p. 311) pour des élévations de température de plusieurs centaines de degrés une invariabilité presque complète des propriétés mécaniques.

Quincke (1915) croit que les verres sont des gélées qui ont pris naissance à une température élevée et contiennent des parois de mousse élastiques et minces de silice et de silicates, qui enveloppent des cellules de mousse, remplies de silicates alcalins, qui peuvent diffuser par les parois. Les silicates alcalins fondus seraient le moyen de dissolution, dans lequel aux températures élevées les autres silicates, borates, etc., se dissolvent, et pendant le refroidissement du verre fondu se séparent périodiquement dans de courts laps de temps, l'un à côté de l'autre, formant ainsi les parois de mousse, qui à cause de leur tension superficielle s'enroulent et produisent des formes très différentes, dont l'auteur distingue deux espèces : 1^o cylindrique ou

conique; 2° sphérique ou plane, comme dans la mousse de savon. Les parois et les cellules de mousse qui contiennent les mêmes composants restent plus ou moins de temps fluides, deviennent plus tard collantes et se congèlent finalement. Selon que le refroidissement se produit rapidement ou lentement, les parois et les cellules ont une composition chimique et une dilatation différentes. Selon la durée et la vitesse d'échauffement et de refroidissement dans chaque de ces parties du verre il y a dissolution de deux ou plusieurs modifications allotropiques d'un même composant chimique dans des concentrations différentes, qui peuvent agir dans la masse comme des corps étrangers.

D'après Quincke toutes les matières de la nature montrent pendant le refroidissement d'une température très élevée à une température très basse, et dans certains intervalles de température, une série de modifications allotropiques ayant des molécules d'une grandeur différente, qui croît avec l'abaissement de la température. Non seulement les trois états d'agrégation représentent de telles modifications, mais encore il peut se produire dans une forme d'agrégation pendant l'abaissement de la température plusieurs modifications allotropiques, l'une après l'autre, qui se solidifient à des températures différentes dans des espèces cristallines différentes ou amorphes, et se distinguent par le poids spécifique, la couleur, les propriétés magnétiques et autres propriétés physiques et chimiques, comme cela est connu depuis longtemps pour le soufre, le phosphore, etc., et à supposer pour la silice et les silicates. Pendant un refroidissement très lent chaque modification allotropique est stable dans un certain intervalle de température. Selon que le refroidissement d'une substance à une température plus basse s'effectue plus rapidement, il y a d'autant plus de molécules de la modification des hautes températures qui restent conservées et passent seulement graduellement dans la modification des basses températures. Les modifications forment ainsi deux ou plusieurs dissolutions huileuses ou alliages, comme les métaux hétérogènes, dont les concentrations des composants varient et peuvent devenir très petites pour une des modifications. Au contraire, pendant l'échauffement il reste d'autant plus de molécules de la modification des basses températures conservées aux températures élevées que l'échauffement s'effectue plus rapidement. Le verre plus rapidement refroidi avec une plus grande modification des hautes températures a un indice de réfraction plus grand que le verre plus lentement refroidi avec une plus grande modification des basses

températures. Donc les parois et les cellules de mousse contiennent les mêmes constituants et les mêmes modifications de silice, mais dans une concentration différente. La quantité des modifications de silice, l'espèce des formes et les propriétés physiques des parois et cellules de mousse varient avec l'histoire antérieure du verre, la température initiale et finale, la durée et la vitesse de refroidissement et de réchauffement.

Aussi Bradford (1919) ramène la constitution des verres à l'existence d'un état colloïdal. Lebedeff (1921) suppose que les verres ne doivent pas être considérés comme des liquides surfondus, mais comme des mélanges de cristaux, dans lesquels il y a des transformations qui ne s'effectuent pas instantanément, mais dans un certain intervalle de température, parcourant ainsi une série d'états d'équilibre. Comme conséquence d'une fixation lente de l'équilibre, un verre refroidi rapidement se trouve dans un état de transformation polymorphe plus ou moins avancée. Les tensions dans les verres ne sont pas la cause principale du changement de leurs propriétés, mais elles agissent seulement en dehors des transformations polymorphes. Filon et Harris (1923) d'après leurs observations sur la photoélasticité concluent à une nature biphasique des verres, dont une phase se trouve en dispersion. Ils indiquent que le phénomène n'est pas restreint à un type spécial de verres, et que la séparation et concentration de deux phases n'est pas due au traitement par la chaleur (ou recuit), mais qu'elles sont présentes au début du traitement. Néanmoins ils supposent une forte influence du changement des tensions dans la phase dispersée sur la double réfraction des verres.

Friedel (1922) dit : « Sans exception connue, lorsqu'un même corps présente une ou plusieurs phases cristallines et une phase amorphe, le domaine de stabilité de la phase amorphe correspond à des températures plus élevées que celui des phases cristallines.

Tool et Eichlin (1925) exposent que l'accroissement de la densité demande un assemblage moléculaire serré ou une association, et que les verres, tenus à une température définie, s'approchent des conditions d'une stabilité qui est appropriée à cette température et est différente des stabilités qui peuvent être atteintes aux autres températures. S'il y a formation de diverses complexes ou groupes moléculaires, elle ne doit pas se faire remarquer par la formation des mélanges opaques ou autres effets visibles résultant de la non homogénéité. En ce qui concerne la structure, ils croient que les verres consistent

en complexes moléculaires, formée par des réactions ordinaires entre tous les composants simples ou quelques-uns, ou sont édifiés par suite d'une transformation ressemblant une polymérisation entre molécules similaires, et comprenant un ou plusieurs des composants simples, qui peuvent avoir un caractère colloïdal ou cristalloïde.

Samsoen (1927) exprime l'hypothèse qu'il existe une certaine correspondance dans la variation des propriétés physiques entre les verres et ce que seraient les systèmes cristallisés correspondants au moment de la cristallisation.

Il faut encore citer les travaux les plus récents sur la constitution des verres d'Eckert (1920), de Turner (1925) et de Tool et Hill (1925), sur les propriétés physiques des verres d'Eckert (1923).

Considérant les résultats obtenus pendant les recherches décrites dans cet exposé, et plus ou moins en accord avec les résultats obtenus par d'autres investigateurs, on donnera une théorie de l'état vitreux, basée sur les hypothèses distinct-moléculaire et structurale auparavant citées.

1^o Dans toutes les substances connues à l'état vitreux (l'état solide-amorphe), au contraire des diverses phases polymorphes de l'état cristallin, il n'y a qu'une phase amorphe, c'est-à-dire l'état vitreux de diverses substances (éléments, oxydes, sels simples et complexes, mélanges vitreux et substances organiques) est dû à une seule et même cause.

2^o Il est connu qu'il se trouve dans l'état liquide de quelques substances des molécules de grandeurs différentes (de poids moléculaire différent), et il est connu qu'un agrandissement des molécules d'un liquide pendant le refroidissement provoque un épaissement de la masse. Comme dans de tels liquides l'apparence d'une homogénéité complète est évidente, on peut conclure que ces molécules de grandeurs différentes sont dissoutes réciproquement, formant ainsi une solution entre elles.

3^o Quand on considère, qu'à chaque modification polymorphe, c'est-à-dire chaque phase cristalline, correspond une grandeur de molécules particulière, qui peut être atteinte pendant le refroidissement à partir d'une température déterminée, c'est-à-dire à partir de la température de polymérisation et se détruit pendant le reheuffement à partir d'une température déterminée, c'est-à-dire à partir de la température de dépolymérisation, on peut admettre que l'état vitreux n'est qu'une solution solide entre les diverses phases cristallines ou

uni-moléculaires, formant ainsi une phase vitreuse ou distinct-moléculaire. Il faut donc distinguer entre une température de polymérisation initiale, qui correspond avec la température de dépolymérisation finale et une température de dépolymérisation initiale, qui correspond avec la température de polymérisation finale. Peut-être il y a aussi des cas où les températures de polymérisation et de dépolymérisation initiales coïncident.

Chaque phase uni-moléculaire a sa température de fusion ou formation cristalline propre, qui est indépendante de ses températures de dépolymérisation ou polymérisation initiales, mais il peut y avoir concordance. Au contraire la fusion et solidification de la phase distinct moléculaire, c'est-à-dire de la solution solide, s'effectuent généralement dans un intervalle de température, dont les températures de fusion ou de formation et de ramollissement ou de solidification vitreuses dépendent des températures de fusion ou de formation cristalline des phases simples. Comme ces températures limites de l'intervalle de fusion ou solidification vitreuse ne se reproduisent pas d'une manière nette, on adopte pour la température limite supérieure la température de dépolymérisation ou polymérisation, qui cause pendant l'échauffement l'homogénéité du liquide (disparition du mucilage) et pendant le refroidissement le premier épaissement (apparition du mucilage), pour la température limite inférieure le commencement du ramollissement pendant l'échauffement et la fin de la solidification pendant le refroidissement, températures bien observables et donc mesurables.

4° On ne remarque jamais pendant la solidification de la masse vitreuse une précipitation des cristaux mixtes. On doit admettre que vis-à-vis de la pression de solution agit une contre-pression de subsistance des phases simples, en d'autres termes, la solution se trouve toujours dans un état plus ou moins dissocié en phases uni-moléculaires, et l'équilibre de cette dissociation varie avec la concentration des phases, qui est une fonction de la température et du temps. Donc, quand il y a une cristallisation, ce sera toujours un ou plusieurs des composants (des phases uni-moléculaires ou cristallines), qui se déposent dans une certaine quantité, et on peut parler d'un équilibre entre les cristaux et la solution solide. La capacité de cristallisation (la quantité des composants déposés) dépend du degré de dissociation des composants, qui croît pour chaque composant dont la concentration augmente. Quand la concentration d'un des composants devient

100 % il n'existe plus aucune solution solide, et la phase uni-moléculaire peut cristalliser complètement. Il en résulte que plusieurs phases cristallines peuvent coexister entre elles comme avec la phase vitreuse. C'est à partir des molécules dissociées que se produit l'agrandissement ou la diminution des molécules, c'est-à-dire le changement des phases. Ce cas se présente pour les éléments et oxydes, connus à l'état vitreux, comme l'oxygène, le soufre, le sélénium, et les oxydes de B, Si, P et As. (Le premier oxyde n'est connu qu'à l'état vitreux).

5° Dans certains sels, qui se solidifient comme des verres, il y a à côté des composants (phases) du constituant vitreux un ou plusieurs constituants cristallins. On admet que ces divers constituants cristallins se comportent comme des phases uni-moléculaires des substances vitreuses, et qu'ils entrent en solution solide entre eux comme avec les phases du constituant vitreux. Mais dans ce cas les parties dissociées peuvent agir entre elles à cause de leur affinité chimique. Suivant la valeur de cette affinité il peut se déposer une combinaison cristallisée, et il y a un équilibre entre cette combinaison et la masse vitreuse ou entre l'affinité chimique et la pression de solution. Aussi dans ce cas l'équilibre dépend de la concentration des phases du constituant vitreux. Quand la concentration d'une des phases de ce constituant est grande, la capacité de cristallisation d'une combinaison avec cette phase devient grande. En général la capacité de cristallisation croît quand les phases dissociées se rapprochent des proportions simples de la combinaison. Quand la capacité et la vitesse de cristallisation deviennent plus grandes que la pression de solution, il y aurait une cristallisation complète dans la masse. Ce cas se présente pour les combinaisons vitreuses et a lieu surtout pour les borates, les silicates, etc. L'eau peut participer comme une phase particulière à la formation de la solution solide.

6° Au lieu d'une solution solide il peut s'en former deux ou plusieurs, c'est-à-dire une solution solide double, triple, etc., comme il est connu surtout pour les liquides organiques. Il serait possible que la formation de telles solutions soit en relation avec la formation des cristaux liquides. La distribution d'une solution dans l'autre pourrait peut-être expliquer les diverses formes que l'on observe dans l'état mésomorphe. En effet on considère les cristaux liquides comme des suspensions des cristaux dans des liquides (Quinke, Wolff, Rotarski) ou des émulsions des liquides entre eux (Tammann, Nernst).

7° Dans les verres complexes, c'est-à-dire des verres industriels qui ne seraient que des solutions solides simples ou multiples entre les

diverses phases présentes, peuvent bien se produire la cristallisation d'une phase ou d'une combinaison, mais à cause de la multitude des équilibres qui se présentent, et des circonstances qui influent sur la cristallisation, celle-ci ne se réalise qu'exceptionnellement.

8° Donc l'intervalle plastique de toutes les substances vitreuses et aussi des substances cristallines, est dû à une solution solide entre les différentes phases uni-moléculaires, chaque phase intervenant dans l'état plastique étant caractérisée par une température de poly ou dépolymérisation et par l'accroissement ou la diminution rapide de cette phase. Chaque nouvelle phase se dissout pendant le refroidissement dans la phase présente ou dans la solution des phases déjà existantes. L'intervalle plastique des verres est limité par les températures de fusion ou de formation vitreuse et de ramollissement ou de solidification vitreuse. L'accroissement rapide des molécules agrandies pendant le refroidissement et leur destruction rapide pendant l'échauffement sont la cause de la variation rapide de la viscosité. On peut supposer que chaque apparition ou disparition d'une phase plus moléculaire provoque un épaississement ou ramollissement rapide et visible de la masse vitreuse (apparition ou disparition du mucilage dans la masse liquide), et que chaque température de poly ou dépolymérisation se présente sur la courbe viscosité-température comme température limite de consistances. Dans les substances cristallines plastiques l'équilibre entre les cristaux (la ou les combinaisons) et la solution solide est déplacé, de sorte que la solution solide n'est présente qu'en petite quantité, causant néanmoins la plasticité de toute la masse. L'existence d'une solution solide explique aussi la plasticité des substances cristallines sous l'action d'une forte pression.

9° Sur les courbes température-temps des substances vitreuses on ne remarque pas des effets thermiques nets. Il y a bien pendant le refroidissement un dégagement de chaleur de réaction, dû à la polymérisation des molécules, mais cette chaleur est pour la plupart utilisée pour la formation de la solution solide entre les molécules comme chaleur de solution. Pendant le réchauffement la chaleur de solution devient libre, mais est nécessaire, pour provoquer la décomposition des molécules (comme cette décomposition précède en réalité la libération de la chaleur de solution, il y aurait une explication du fait que les substances vitreuses sont plus difficilement fusible que les substances cristallisées). Seulement dans le cas d'une cristallisation qui sous des conditions favorables peut s'étendre à toute la quantité pré-

sente de la masse vitreuse à une température donnée, il y a un effet thermique subit, dû à la libération de la chaleur de solution.

10° Dans chaque phase, composée de plusieurs phases uni-moléculaire, que ce soit des diverses substances cristallines uni-moléculaires, que ce soit d'une substance vitreuse distinct-moléculaire, un changement de structure peut avoir lieu aux températures déterminées, c'est-à-dire des transformations peuvent se produire qui subdivisent les phases uni-moléculaires en sous-phases. Ces transformations dans les phases uni-moléculaires doivent se faire remarquer aussi bien dans la solution solide de ces phases. Mais dans le cas le plus simple d'une solution solide de deux phases uni-moléculaires il doit se présenter un intervalle de transformation. Dans le cas d'une solution solide de plusieurs phases il y a plusieurs intervalles en superposition. Les températures limites de ces intervalles ne peuvent être remarquées que si elles se répartissent irrégulièrement ou s'assemblent.

11° Quoiqu'il semble possible que plusieurs phases d'une substance et par conséquent leur solution solide, c'est-à-dire la substance à l'état vitreux, peuvent exister jusqu'au zéro absolu, il est plus vraisemblable que la polymérisation des molécules tend vers une certaine limite. Depuis la température où la plus grande molécule est atteinte dans toute la masse jusqu'au zéro absolu, il n'y a qu'une phase cristalline. Ce n'est qu'au-dessus de cette température limite, où plusieurs phases peuvent coexister, qu'un état vitreux (solide-amorphe) est possible, qui passe graduellement dans l'état liquide, mais dont chaque changement des phases (apparition ou disparition) se fait remarquer par certaines discontinuités. C'est la même température limite jusqu'à laquelle une substance cristallisée peut manifester des propriétés plastiques. Quand une substance cristallisée ne se montre ni dans l'état vitreux ni dans un état plastique, on peut conclure que la substance se compose seulement de molécules uni-moléculaires et représente une phase solide avec la température de fusion ou formation fixe.

12° Il n'y a pas seulement une température du nombre maximum de noyaux pour chaque substance, mais il y en a une pour chaque phase uni-moléculaire, comme pour chaque combinaison, qui se forme à partir de ces phases. Comme la température de polymérisation d'une phase d'une substance vitreuse, et encore plus la température de fusion ou formation cristalline de cette phase ou d'une combinaison formée avec elle, peuvent être atteintes à des températures fort infé-

rieures à la température de fusion ou de formation de la substance vitreuse, la température du nombre maximum de noyaux aussi s'éloigne considérablement de cette température, ce qui explique la cristallisation d'une substance vitreuse à de telles températures.

La théorie donnée ici est en accord avec le fait que la capacité de cristallisation croît souvent avec l'abaissement de la température, et qu'il y a une cristallisation dans des verres seulement pendant un refroidissement lent. En effet, l'équilibre des basses températures, qui favorisent la formation des cristaux peut seulement être atteint dans un certain laps de temps. Si ce temps manque, comme il se produit pendant un refroidissement rapide, l'équilibre correspond aux températures plus élevées, qui favorisent la solution solide, et celle-ci reste conservée. Par un refroidissement ultérieur la cristallisation n'est plus possible, parce que, comme il est établi, l'immobilité de la masse solidifiée ne l'admet plus.

Trempe et recuit s'expliquent facilement. Intéressantes sont les observations de Pelouze (1867) sur un verre simple et de Le Roux (1867) sur les verres de quelques borates, à savoir, que les effets de la trempe et du recuit se traduisent par des changements de coloration. D'après Le Roux l'action de la trempe paraît continuer l'état isotrope, qui caractérise la fusion, et la couleur des corps serait intimement liée à leur constitution moléculaire plutôt qu'à leur nature chimique.

La température de fritte serait à expliquer par le commencement d'une diffusion entre les parties de la solution solide. Par cette diffusion la poudre tend à adopter un état appartenant à la solution solide, mais à cette tendance s'oppose la formation des bulles dans la masse. Néanmoins celles-ci deviennent avec l'accroissement de la température toujours plus petites, jusqu'à ce que la masse se ramollisse et gagne l'aspect d'homogénéité.

En ce qui concerne la double réfraction des substances vitreuses, on peut admettre qu'elle se base sur les parties dissociées de ces substances. Comme la dissociation aux températures élevées est toujours plus grande qu'aux basses températures, et comme par un refroidissement rapide l'état de la température élevée reste conservé, la double réfraction est décelable, tandis qu'après le rétablissement de l'équilibre la dissociation diminue comme la double réfraction. Ainsi Schott (1875) par suite de ses études sur les produits de la cristallisation dans les verres ordinaires a établi que les cristaux de dévitrifica-

tion sont incolores et clairs comme les verres. Ils deviennent seulement visibles par la grandeur différente de la réfraction et réflexion. D'après l'auteur, la dévitrification apparaît quand il y a un excès d'alcalins et que la température pendant l'échauffement n'était pas assez élevée. D'après M. Le Chatelier (1914, p. 259) le phénomène de double réfraction est dû à des changements de densité suivant les différentes directions, provoqué par des efforts irrégulièrement répartis.

D'après cette théorie, l'état vitreux du soufre, qui présente en réalité deux états plastiques, serait à expliquer de telle sorte que le soufre, qui se trouve déjà distinct-moléculaire dans l'état liquide, devient pendant un refroidissement lent à une certaine température complètement uni-moléculaire et se solidifie comme une phase cristalline simple. En abaissant la température, les molécules s'agrandissent successivement et forment à nouveau une solution solide entre elles, solution, qui reste plastique dans un certain intervalle de température. Regnault (1841) a observé que le soufre mou, obtenu par la trempe, quand il est réchauffé à 98° , se porte de lui-même à 110° par le fait qu'une certaine quantité de chaleur latente devient libre à cette température. Il admet les causes suivantes : 1^o le soufre mou contient encore de la chaleur de fusion, qui sera libérée instantanément à la température de transformation; 2^o le soufre mou, qui se trouve en équilibre instable, et passe lentement à l'état normal à la température ordinaire, possède une capacité calorifique plus considérable que le soufre normal de manière qu'à la température de transformation une quantité considérable de chaleur devient libre. Il croit que la chaleur latente absorbée par le soufre lors de la fusion, ne peut être libérée dans le court laps de temps dans lequel le soufre se solidifie. Cette chaleur devient plus stable aux températures plus basses et nécessite plusieurs jours pour être libérée. Peut-être devient-elle complètement stable à une température encore plus basse. D'après Hittorf (1851) le selenium non seulement retient à la température ordinaire la chaleur latente, mais encore il en absorbe dans les circonstances favorables. Donc il croit que l'état allotropique du soufre, du selenium et même du phosphore serait conditionnel de la chaleur latente. Ce serait probablement aussi le cas pour d'autres corps, où les conditions ne seraient pas aussi simples qu'ici. La théorie donnée ici interprète la chaleur latente des substances vitreuses comme une chaleur de solution qui, à cause d'une cristallisation, peut être libérée instantanément et simul-

tanément avec la chaleur de cristallisation, provoquant ainsi une montée subite de la température.

La théorie décrite ici n'admet pas la théorie de Friedel (1922) sur l'existence d'un quatrième état d'agrégation, car cette théorie ne se base que sur des substances organiques. D'autre part il faut attirer l'attention sur la ressemblance des formes qui étaient observées par Friedel dans des cristaux liquides et par Quincke dans des verres, et il faut rappeler l'enroulement hélicoïdal des fibres dans la silice cristallisée, phénomène sur lequel repose essentiellement l'explication de la polarisation rotatoire du quartz (Le Chatelier, 1914, p. 210-12). La théorie n'admet non plus la conclusion de Samsoen à un état solide-amorphe primitif à partir du zéro absolu. C'est l'état cristallin et non l'état amorphe, dans lequel chaque matière se présente primitivement.

D'après cette théorie les verres industriels seraient des produits analogues aux alliages des métaux, qu'on pourrait nommer « alliages des oxydes ». Dans ce cas on pourrait opposer à l'expression : métallurgie l'expression : « oxydurgie ». Celle-ci comprendrait les produits obtenus par fusion des divers oxydes, comme les verres et les couvertes (les émaux pour les métaux et les glacés pour les produits céramiques). L'expression : céramique serait restreinte aux produits obtenus par la fritte. Les émaux faisant l'intermédiaire avec la métallurgie et les glacés avec la céramique proprement dite.

RÉSUMÉ

Les travaux poursuivis ont donné les résultats suivants :

1° Un four à gaz a été construit, qui permet aussi bien l'observation du contenu du creuset que l'emploi d'un agitateur-viscosimètre aux températures élevées, et dont le chalumeau d'une construction spéciale est muni d'un régulateur d'alimentation, permettant non seulement la mise en jeu d'une température constante quelconque, mais encore d'une vitesse d'échauffement et de refroidissement à volonté.

2° Un arrangement du couple thermo-électrique a été installé, qui permet un maniement indépendant du couvercle du four et une mesure exacte de la température même si le bout du couple avec la soudeure est utilisé comme un corps d'agitation.

3° Un agitateur-viscosimètre à moteur a été construit, qui permet l'étude de l'état plastique des verres et surtout la détermination de la température de ramollissement ou de solidification vitreuse.

4° L'appareil à enregistrement photographique de Le Chatelier-Broniewski a été adapté de telle sorte qu'avec un travail accéléré des séries des courbes ont pu être prises sur une seule plaque.

5° Pour l'analyse thermique des substances hystérésiques et volatiles, comme l'oxyde de bore et les borates, une méthode particulière a été élaborée.

6° Par ces moyens la prise des courbes température-temps a été perfectionnée à ce point, qu'aux substances d'étalonnage ainsi qu'aux composants des systèmes, quelques températures de transformation jusqu'ici inconnues, ont été trouvées, et les systèmes binaires ont pu être examinés avec succès non seulement à l'égard du liquidus et solidus, mais encore à l'égard des courbes de transformation.

7° 13 systèmes binaires ont été étudiés, dont 3 seulement étaient déjà connus, et les combinaisons prenant naissance dans ces systèmes ont été confirmées ou trouvées. Ainsi on a montré qu'il est possible d'étudier avec succès des systèmes où l'oxyde alcalin est remplacé par le carbonate.

8° Les variations des consistances des verres dans l'état plastique ont été étudiées et cet état a été subdivisé en trois zones de consistances caractéristiques, dont les températures limites ont été déterminées. Une théorie a été établie, considérant l'état solide-amorphe avec son intervalle plastique comme une solution solide en équilibre avec des parties dissociées, qui peuvent cristalliser, causant ainsi un équilibre entre l'état solide-amorphe et l'état cristallin,

9. Une méthode pratique a été réalisée pour la détermination des températures de fusion à l'aide du couple thermo-électrique (méthode à tube de fusion).

BIBLIOGRAPHIE

REMARQUE: Les lettres ajoutées à la notice: *Bibl.*, se rapportent aux chapitres ainsi désignés dans l'historique.

- ARFVEDSON (J. A.).
 GROTH (P. v.).
 HEIN (A.). — *Handbuch der Gletscherkunde*.
 RINNE (F.). — *N. Jahrb. Min.*
 SCHEERER (Th.).
 SCHIFF (H.).
1784. LAMBERT. — *Mém. Ac.*, Berlin.
 1800. COULOMB (C. A.). — *Mém. de l'Institut.*, 3, 246.
 1813. GIRARD (P. S.). — *Mém. de l'Institut.*, 249; *Mém. Ac. Sci.*, 1816, 1, 260 et 287.
 1821. ROBIQUET. — *Ann. Ch. Ph.*, 17, 216.
 1823. NAVIER (C. L. M. H.). — *Mém. Ac. Sci.*, 6, 389.
 ROSE (H.). — *Gilb. Ann.*, 73, 84.
 1824. ROSE (H.). — *Gilb. Ann.*, 80, 271.
 1831. POISSON (S. D.). — *J. Ec. Polyt.*, 13, 139.
 1841. REGNAULT (V.). — *Pogg. Ann.*, 53, 243.
 WEBER (W.). — *Comm. Gott. Soc.*, 8, 20.
 1843. POISEUILLE. — *Ann. Ch. Ph.*, 7, 50.
 1846. POISEUILLE. — *Mém. Sav. Etrang.*, 9, 433; *Ann. Ch. Ph.*, 1847, 21, 76.
 1850. STOKES (G. G.). — *Cambr. Phil. Trans.*, 8, 287.
 1851. EBELMEN. — *Ann. Ch. Ph.*, 33, 34.
 HITTORF (D.). — *Pogg. Ann.*, 84, 214.
 1857. TYNDALL (J.). — *Phil. Trans.*, 327.
 YORKE (Ph.). — *Phil. Trans.*, 533.
 1859. BLOXAM (Ch. L.). — *J. Ch. Soc.*, 12, 177.
 1860. HAGENBACH (E.). — *Pogg. Ann.*, 109, 385 (*Bibl. a*).
 HELMHOLTZ (H.) et PIOTROWSKI (G. v.). — *Ber. Ak. Wien*, 40, 607 (*Bibl. a*).
 1861. GRAHAM. — *Phil. Trans.*, 373.

- MEYER (O. E.). — *Pogg. Ann.*, 113, 77, 193 et 383.
 NORDENSKJOELD (A. E.). — *Pogg. Ann.*, 114, 618.
 1862. GRAHMANN (Th.). — *Lieb. Ann.*, 123, 90.
 1864. TRESKA (H.). — *C.-R.*, 59, 754, 1865, 60, 398 et 1226.
 1865. FREYBERG (C.).
 HIORTDAHL. — *C.-R.*, 61, 175 et 213.
 1866. SCHIECK (O.). — *Pogg. Ann.*, 127, 524.
 1867. LE ROUX (F. P.). — *C.-R.*, 64, 126; *Bull. Soc. Ch.*, 7, 485.
 PELOUZE. — *C.-R.*, 64, 53.
 1868. MAXWELL (J. C.). — *Phil. Mag.*, 35 $\frac{1}{4}$, 129.
 OBERMEYER (A. v.). — *Ber. Ak.*, 58 $\frac{1}{2}$.
 QUINCKE (G.). — *Pogg. Ann.*, 134, 356, 135, 621 et 642.
 RELLSTAB. — *Dissert. Bonn.*
 1871. BIANCONI. — *Mém. Acc. Bologna.*
 1872. MALLARD (E.). — *C.-R.*, 75, 472.
 ROSE (H.). — *Ch. Ber.*
 1873. DITTE (A.). — *C.-R.*, 77, 783 et 892.
 MACH (E.). — *Optisch-microscopische Versuche ueber die Doppelbrechung in halbfluessigen* (plastischen) Koerpern (Prag).
 MALLARD (E.). — *Ann. Ch. Ph.*, 28, 86.
 1874. BENEDIKT (R.). — *Ch. Ber.*, 7, 700.
 MAXWELL (J. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 22, 46.
 1875. BRAUN (F.). — *Pogg. Ann.*, 154, 190.
 OBERMEYER (A. v.). — *Ber. Ak. Wien*, 72 $\frac{1}{2}$.
 PFAFF (F.). — *Pogg. Ann.*, 155, 169.
 SCHOTT (O.). — *Pogg. Ann.*, 155, 422.
 1876. BUTCHER (J. G.). — *Proc. Lond. Math. Soc.*, 8, 103.
 CARNELLEY (Th.). — *J. Ch. Soc.*, 29, 489.
 ZINCKE (Th.). — *Lieb. Ann.*, 182, 244.
 1877. OBERMEYER (A. v.). — *Ber. Ak. Wien*, 75 $\frac{1}{2}$, 665.
 1878. CARNELLEY (Th.). — *J. Ch. Soc.*, 33, 273.
 PRIBRAM (R.) et HANDL (Al.). — *Ber. Ak. Wien*, 78 $\frac{1}{2}$, 113 (Bibl. a),
 1879, 80 $\frac{1}{2}$, 17 et 1881, 84 $\frac{1}{2}$, 717.
 1879. DAUBRÉE (A.). — *Et. synthet. de géol. exper.*
 SCHOETTNER (K.). — *Ber. Ak., Wien*, 79 $\frac{1}{2}$, 477.
 VIOLLE (J.). — *C.-R.*, 89, 702.
 1881. KUNDT (A.). — *Wied. Ann.*, 13, 110.
 MARGULES (M.). — *Ber. Ak. Wien*, 83 $\frac{1}{2}$, 588.
 WYROUBOFF (G.). — *Bull. Soc. Minér.*, 4, 11.
 1882. GERNETZ (D.). — *C.-R.*, 95, 1278.
 OSTWALD (W.). — *J. prakt. Ch.*, 25, 8.
 WARBURG (E.) et BABO (L. v.). — *Wied. Ann.*, 17, 390.

1883. CRAFTS (J. M.). — *Bull. Soc. Ch.*, 39, 277.
1884. MUEGGE (O.). — *N. Jahrb. Min. Beil.*, 2, 1.
RAMMELSBURG (C.). — *N. Jahrb. Min.*, 2, 158.
ROENTGEN (W. C.). — *Wied. Ann.*, 22, 51.
WARBURG (E.) et SACHS (J.). — *Wied. Ann.*, 22, 518.
1885. GRAETZ (L.). — *Wied. Ann.*, 25, 340.
1887. EBELMEN (MALLARD E. et LE CHATELIER H.). — *Ann. Mines*, 436.
LE CHATELIER (H.). — *Bull. Soc. Ch.*, 47, 300.
POYNTING (J. H.). — *Phil. Mag.*, 12/5, 32.
WALDEN (P.). — *J. Ph. Ch.*, 1, 548, 1888, 2, 49.
1888. GRAETZ (L.). — *Wied. Ann.*, 34, 25 (Bibl. a).
1889. LEHMANN (O.). — *Z. ph. Ch.*, 4, 462, 5, 427.
RETGERS (J. W.). — *Z. ph. Ch.*, 3, 497, 4, 617.
1890. ANDREWS (Th.). — *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 48, 106.
BARUS (C.). — *Phil. Mag.*, 29/5, 332, *Am. J. Sci.*, 1893, 45, 87.
LE CHATELIER (H.). — *C.-R.*, 111, 123, 1900, 130, 1703.
Mc CONNEL (J. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 48, 259.
RETGERS (J. W.). — *Z. ph. Ch.*, 6, 205.
WYROUBOFF (G.). — *Bull. Soc. Minér.*, 13, 277.
1891. CALLENDAR (H. L.) et GRIFFITHS (E. H.). — *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 49, 56.
CALLENDAR (H. L.) et HOLBORN (L.). — *Trans. Roy. Soc. Lond. A.* 182, 123.
LE CHATELIER (H.). — *C.-R.*, 113, 1034.
SCHOTT (O.). — *Z. Instr. K.*, 11, 330.
1892. VOIGT (W.). — *Wied. Ann.*, 47, 671.
1893. MEYER (V.) et RIDDLE (W.). — *Ch. Ber.*, 26, 2443.
RAMSAY (W.) et SHIELDS (J.). — *Z. ph. Ch.*, 12, 433.
WINKELMANN (A.). — *Wied. Ann.*, 49, 401.
1894. DEWAR (J.). — *Proc. Ch. Soc.*, 10, 136.
HOLT (E.) et SIMS (W. E.). — *J. Ch. Soc. Lond.*, 65, 432.
JONES (O. G.). — *Phil. Mag.*, 37, 451.
LE CHATELIER (H.). — *C.-R.*, 118, 350 et 800.
MAC CRAE (J.). — *Wied. Ann.*, 55, 95.
MEYER (V.), RIDDLE (W.) et LAMB (Th.). — *Ch. Ber.*, 27, 3129.
PAALHORN (O.). — *Dissert. Jena.*
RAMSAY (W.) et ASTON (E.). — *Z. ph. Ch.*, 15, 98 et 106.
1895. HEYCOCK (C. T.) et NEVILLE (F. H.). — *J. Ch. Soc.*, 67, 160.
LE CHATELIER (H.). — *C.-R.*, 121, 326.
MUEGGE (O.). — *N. Jahrb. Min.*, 2, 241.
1896. GRENET (L.) et CHATENET (M.). — *Bull. Soc. d'Enc.*, 1552.
KRICKMEYER (R.). — *Z. ph. Ch.*, 21, 53.

- MULLER. — *Bull. Soc. Ch.*, 15, 756.
RAMSAY (W.) et EUMORFOPOULOS (N.). — *Phil. Mag.*, 41, 360.
1897. HEYDWEILLER (A.). — *Wied. Ann.*, 63, 56.
LE CHATELIER (H.). — *Ann. Mines*, 11, 131.
LUYNES (V. DE). — *C.-R.*, 76, 366.
OBERMEYER (A. v.). — *Ber. Ak. Wien*, 106/2a, 365.
ÖSTWALD (W.). — *Lehrbuch der allgem. Chemie* (Berlin).
WINKELMANN (A.). — *Wied. Ann.*, 61, 105.
1898. BERTHELOT (D.). — *Bull. Muséum*, 6, 301.
BRUNI (G.). — *Atti Acc. Lincei* 7/1, 128 et 166.
FORCRAND (DE). — *C.-R.*, 127, 364.
GRENET (L.). — *Bull. Soc. d'Enc.*, 3, 1507.
JONES (L. G.). — *Am. J. Sci.*, 5, 442.
ROOZEBOOM (H. W. B.). — *Ak. Wet. Amsterd.*, *Z. ph. Ch.*, 1899, 30, 385 et 413.
SCHENCK (R.). — *Z. ph. Ch.*, 25, 337 et 27, 167.
TAMMANN (G.). — *Z. ph. Ch.*, 25, 442.
1899. GRENET (L.). — *Bull. Soc. d'Enc.*, 839.
LE CHATELIER (H.). — *Bull. Soc. Ch.*, 21, 34.
TAMMANN (G.). — *Z. ph. Ch.*, 28, 17.
1900. DAY (A. L.) et ALLEN (E. T.). — *Am. J. Sci.*, 19, 120.
HISSINK (D. J.). — *Z. ph. Ch.*, 32, 537.
OUVRARD (L.). — *C.-R.*, 130, 172 et 335.
REIGER (R.). — *Physik. Z.*, 2, 213 (Bibl. a).
1901. CALLENDAR (H. L.). — *Ch. News*, 83, 151; *Phil. Mag.*, 1912, 23, 998.
HOLBORN (L.) et GRUENEISEN (E.). — *Ann. Ph.*, 6, 136.
OUVRARD (L.). — *C.-R.*, 132, 275.
SHENSTONE (W. A.). — *Nat.*, 64, 65.
1902. KUBIERSZKY. — *Ber. Ak. Berlin*, 404.
NIGGLI (P.). — *Ann. Ph.*, 7, 215.
TAMMANN (G.). — *Ann. Ph.*, 7, 98 et 215.
1903. BURGESS (C. H.) et HOLM (A. jun.). — *Proc. Ch. Soc.*, 19, 221.
HOLBORN (L.) et HENNING (F.). — *Ann. Ph.*, 10, 446.
RUFF (O.) et PLATO (W.). — *Ch. Ber.*, 36, 2357.
SARMEN (R. VAN) et TAMMANN (G.). — *Ann. Ph.*, 10, 879.
SMITH (D. P.). — *Z. anorg. Ch.*, 37, 332.
TAMMANN (G.). — *Kristallisieren und Schmelzen*.
VAN'T HOFF (J. H.) et BARSCHALL (H.). — *Ber. Ak. Berlin*, 359.
WERIGIN (N.), LEWKOJEFF (J.) et TAMMANN (G.). — *Ann. Ph.*, 10, 647.
1904. BEKETOFF (N. N.). — *Z. anorg. Ch.*, 40, 355, *Recueil*, p. 146.
BINGHAM (E. C.). — *Am. Ch. J.*, 43, 295.

- GOSSNER (B.). — *Z. Kristallogr.*, 39, 155.
 GUERTLER (W.). — *Diss.*, *Z. anorg. Ch.*, 40, 225 et 337 (Bibl. c).
 JAQUEROD (A.) et WASSMER (E.). — *J. Ch. Ph.*, 2, 52.
 OBERMEYER (A. v.). — *Ber. Ak. Wien*, 113/2a, 511 (Bibl. a).
 TAMMANN (G.). — *Z. El. Ch.*, 40, 532.
 TOUTON (F. T.) et ANDREWS (F. S.). — *Phil. Mag.*, 7/6, 347.
 WITTORF (M.). — *Z. anorg. Ch.*, 39, 187.
1905. BOEKE (H. E.). — *Dissert. Goett.*, *Z. anorg. Ch.*, 1906, 50, 355.
 DOELTER (C.). — *Ber. Ak. Wien*, 114/2a, 529.
 KURNAKOW (N. S.) et ZEMCZUZY (S. F.). — *C-R. Polyt. Petersb.*, 4, 287; *J. Soc. ph. ch. russe*, 37, 320; *Z. anorg. Ch.*, 1907, 52, 186.
 HUETTNER (K.) et TAMMANN (G.). — *Z. anorg. Ch.*, 43, 215.
 PLATO (W.). — *Z. ph. Ch.*, 55, 721.
 SHEPHERD (E. S.) et RANKIN (G. A.). — *Am. J. Sci.*, 28, 293.
 TRAVERS (M. W.) et GWYER (A. G. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 74, 528.
1906. ARNDT (K.). — *Z. El. Ch.*, 12, 337.
 BINGHAM (E. C.). — *Am. Ch. J.*, 35, 195.
 DAY (A. L.) et SHEPHERD (E. S.). — *J. Am. Ch. Soc.*, 28, 1089, *Am. J. Sci.*, 22, 265.
 GOSSNER (B.). — *Z. Kristallogr.*, 41, 668; *Z. ph. Ch.*, 54, 624.
 KURNAKOW (N. S.) et ZEMCZUZY (S. F.). — *J. Soc. ph. russe*, 38, 49.
 LADENBURG (K.). — *Diss. Muench.*, *Ann. Ph.*, 1907, 22, 287 (Bibl. a).
 PLATO (W.). — *Z. ph. Ch.*, 55, 721.
 RENGADE (E.). — *C-R.*, 143, 1152; *Ann. Ch. Ph.*, 1907, 11, 348.
 VAN'T HOFF (J. H.) et BARSCHALL (H.). — *Z. ph. Ch.*, 56, 212.
1907. ARNDT (K.). — *Z. El. Ch.*, 13, 578.
 BREARLY (H.) et MOORWOOD (F. C.). — *Metallurgie*, 4, 379.
 GREINER (E.). — *Diss. Jena*, *N. Jahrb. Min.*, 1908, 2, 152.
 NACKEN (R.). — *Diss. Goett.*, *N. Jahrb. Min. Beil.*, 24, 1.
 PLATO (W.). — *Z. ph. Ch.*, 58, 350.
 STIERLEIN (H.). — *Viertjschr. Natf. Ges. Zurich*, 52, 382.
1908. ALLEN (E. T.) et CLEMENT. — *Am. J. Sci.*, 26, 101.
 HOLBORN (L.) et HENNING (F.). — *Ann. Ph.*, 26, 833.
 JAENECKE (E.). — *Z. ph. Ch.*, 64, 343.
 RINNE (F.) et BECKE (F.). — *Tschermak Mitt.*, 27, 393.
1909. BINGHAM (E. C.). — *Z. ph. Ch.*, 66, 238.
 GINSBERG (A. S.). — *C-R. Polyt. Petersb.*; *Z. anorg. Ch.*, 61, 122.
 KREMANN (K.). — *Thermische Analyse* (Gratz).
 NIGGLI (F.). — *Z. anorg. Ch.*, 106, 126.
 PARRAVANO (N.). — *Gaz. ch. ital.*, 39/2, 55.
 SCHALLER (A.). — *Z. angew. Ch.*, 22/2, 2369.
 WALLACE (R. C.). — *Z. anorg. Ch.*, 69, 1.

- WHITE (W. P.). — *Am. J. Sci.*, 28, 453 et 474.
- WRZESNEWSKY (J. B.). — *J. Soc. ph. ch. russe*, 41, 1382; *Z. anorg. Ch.* 1912, 74, 95.
- ZEMEZUZY (S. F.) et RAMBACH (F.). — *C.-R. Polyt. Petersb.*, 12,; *Z. anorg. Ch.*, 1910, 65, 403.
1910. BECK (K.) et STEGMUELLER. — *Ch. Z. Rep.*; *Ch. Z.*, 1911, 35, 613.
- CALCAGNI (G.) et MANCINI (G.). — *Atti Acc. Lincei*, 19/2, 422.
- DAY (A. L.) et SOSMAN (R. B.). — *Am. J. Sci.*, 29, 93.
- GUYE (C. E.) et FRÉDERICKSZ (V.). — *Arch. Sci. ph. nat.*, 24/4, 49, 157 et 261.
- HEVESY (G. v.). — *Z. ph. Ch.*, 73, 667.
- KAYE (G. W. C.). — *Phil. Mag.*, 20, 718.
- MUELLER (H.). — *N. Jahrb. Min. Beil.*, 30, 1.
- SACKUR (O.). — *Z. El. Ch.*, 16, 649; *Z. ph. Ch.*, 1912, 78, 550.
- SOSMAN (R. B.). — *Am. J. Sci.*, 30, 1; *Publ. Carn. Inst.*, 157, 118.
- WAIDNER et BURGESS (G. K.). — *Bull. Bur. Stand.*, 7, 1.
- WOLTERS (A.). — *Diss. Goett.*, *N. Jahrb. Min. Beil.*, 30, 55.
- ZULKOWSKI (K.). — *Chem. und. Ind.*, 23, 108.
1911. ATTERBERG (A.). — *Mitt. Bodenk.*, 1, 4.
- BINGHAM (E. C.). — *Am. Ch. J.*, 45, 1.
- BOTTA (W.). — *Zentralbl. Min.*, 138.
- BRAND (H.). — *N. Jahrb. Min. Beil.*, 32, 627.
- CESARIS (P. DE). — *Atti Acc. Lincei* 20/1, 597.
- DAY (A. L.) et SOSMAN (R. B.). — *Am. J. Sci.*, 31, 341.
- DOELTER (C.). — *Z. El. Ch.*, 17, 795.
- DOELTER (C.) et SIRK (H.). — *Ber. Ak. Wien*, 120/2a, 659.
- GMELIN-KRAUT. — *Handb. d. anorg. Ch.*, 7^e édit., t. I/3, 430 et t. 1907/2/1, 148 et 415.
- HARLOV (F. J.). — *Phys. Soc. Lond.*, 24, 30.
- HOLBORN (L.) et HENNING (F.). — *Ann. Ph.*, 35, 761.
- KLOOSTER (H. S. VAN). — *Z. anorg. Ch.*, 69, 122 et 135.
- LEBEDEW (P.). — *Z. anorg. Ch.*, 70, 301.
- MENGE (O.). — *Z. anorg. Ch.*, 72, 162.
- NACKEN (R.). — *Zentralbl. Min.*, 455.
- SANDONNINI (C.). — *Atti Acc. Lincei*, 20/1, 758.
- SOMMERFELD (E.). — *Z. anorg. Ch.*, 69, 47.
- VESELY (V.). — *Sprechsaal*, 44/2, 441 et 456.
- WRZESNEWSKY (J. B.). — *C.-R. Polyt. Petersb.*, 15, 385; *Z. anorg. Ch.*, 1912, 74, 95.
1912. AMADORI (M.). — *Atti Acc. Lincei* 21/3, 65 et 1913, 22/2, 366.
- BURGESS (G. K.) et LE CHATELIER (H.) *The measurement of high temperatures.*

- CALCAGNI (G.). — *Gaz. ch. ital.*, 42 /2, 652 et 660.
- CALCAGNI (G.) et MAROTTA (D.). — *Gaz. ch. ital.*, 42 /2, 674, 1913, 43 /2, 380 et 1914, 44 /1, 487.
- LE CHATELIER (H.) et BRONIEWSKI (W.). — *Rev. Métall.*, 133.
- SACKUR (O.). — *Z. ph. Ch.*, 78, 550.
- STALEY (H. F.). — *11^e Intern. Congr. App. Ch.*, Sect. 5 /3c, 127, Sprechsaal, 45, 689.
- TAMMANN (G.). — *Ch. Ber.*, 44, 3618; *Z. ph. Ch.*, 1913, 82, 172.
- TRÜTHE (W.). — *Z. anorg. Ch.*, 76, 151.
1913. AMADORI (M.). — *Atti Ist. Ven.*, 72 /2, 8, 893 et 903.
- BURGESS (G. K.). — *Physik. Zeitschr.*, 14, 158.
- FAUST (O.). — *Goettinger Nachr.*, 489.
- GEMSKY (H.). — *N. Jahrb. Min. Beil.*, 36, 513.
- GRAHMANN (N.). — *Diss. Leipzig*.
- NIGGLI (P.). — *Z. anorg. Ch.*, 84, 229, 1916, 98, 241.
- SANDONNINI (C.) et SCARPA (G.). — *Atti Acc. Lincei*, 22 /2, 163.
1914. ADAMS (L. H.). — *J. Am. Ch. Soc.*, 36 /1, 65.
- GUYE (C. E.) et VASSILEFF (S.). — *Arch. Sci. ph. nat.*, 37 /4, 214, et 301.
- KLOOSTER (H. S. VAN). — *Z. anorg. Ch.*, 85, 49.
- KLOOSTER (H. S. VAN) et GERMS (H. C.). — *Z. anorg. Ch.*, 86, 369.
- LE CHATELIER (H.). — *La silice et les silicates* (Paris).
- MORREY (J. W.). — *Publ. Carn. Inst.*, 20; *Z. anorg. Ch.*, 86, 322.
- NIGGLI (P.). — *Z. anorg. Ch.*, 84, 229.
- PONOMAREV (J. F.). — *Z. anorg. Ch.*, 89, 382, *J. Soc. ph. ch. russe*, 1917, 49, 229.
- SANDONNINI (C.). — *Gaz. ch. ital.*, 44 /1, 290.
- TAMMANN (G.). — *Z. anorg. Ch.*, 87, 248.
- TRIELE et BIRNBAUER.
- TREIS (K.). — *N. Jahrb. Min. Beil.*, 37, 766.
- VAN'T HOFF (J. H.). — *Boltzmann Festschr.*, 233.
1915. QUINCKE (G.). — *Ann. Ph.*, 46, 1025.
- TURNER (W. E. S.) et ENGLISH (S.). — *J. Am. Cer. Soc.*, 107, 774.
- ZEMCZUZYNY (S. F.). — *C.-R. polyt. Petrogr.*, 24.
1916. FIELD (A. L.). — *Bur. of Mines, Tech. Pap. no.*, 157.
- JAENECKE (E.). — *Z. ph. Ch.*, 91, 548.
- NIGGLI (P.). — *Z. anorg. Ch.*, 98, 241.
1917. CAUWOOD et TURNER (W. E. S.). — *J. Soc. Gl. Techn.*, 1, 87.
- MICHELSON (A. A.). — *J. Geology*, 25, 405.
- SO (M.). — *Proc. Tokyo Math. Soc.*, 9, 425.
- SOSMAN (R. B.). — *J. Wash. Ac. Sci.*, 7, 62.
- TWYMAN (F.). — *J. Soc. Gl. Techn.*, 1, 61.
1918. FENNER (C. N.) et FERGUSON (J. B.). — *J. Am. Cer. Soc.*, 1, 468.

- PETERS (C. G.). — *Meeting Am. Ph. Soc. Baltimore*, dec.
1919. BRADFORD (S. C.). — *J. Soc. Gl. Techn.*, 3; *Trans.*, 282.
- FAUST (O.). — *Z. ph. Ch.*, 93, 758.
- FOOTE (P. D.), FAIRSCHILD (C. O.) et HARRISON (T. H.). — *Bur. Stand. Te h. Pap.* no 170.
- NIGGLI (P.). — *Z. anorg. Ch.*, 106, 126.
- SCHOLICH. — *Diss. Berlin*.
- WASHBURN (E. W.) et SHELTON (G. R.). — *Meeting Am Ph. Soc.*, 29 sept., *Abstr. Ph. Rev.*, 1920, 15 /2, 149.
- WHITE (W. P.). — *Am. J. Sci.*, 47, 27.
1920. ADAMS (L. H.) et WILLIAMSON (E. D.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 4, 213, *J. Frankl. Inst.*, 190, 597 et 835.
- BRAESCO (P.). — *Thèse Paris*.
- ECKERT (F.). — *Jahrb. Radioakt. u. Elektron.*, 20, 116.
- LITTLETON (J. T.) et ROBERTS (E. H.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 4, 227.
- LE CHATELIER (H. et F.). — *C.-R.*, 171 /2, 695.
- MASSON (J.), GILBERT (L. F.) et BUCKLEY (H.). — *J. Ch. Soc.*, 117; *Trans.*, 473.
- PETERS (C. G.) et CRAGOE (C. H.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 4, 105, *Bur. Stand. Sci. Pap.*, 15, 449.
- PIETENPOL (W. B.). — *Phys. Rev.*, 15, 520.
- TOOL (A. Q.) et VALASEK (J.). — *Bur. Stand. Sci. Pap.*, n° 358 (Bibl. a et b).
- WASHBURN (E. W.). — *J. Am. Cer. Soc.*, 3, 735.
- WEIDERT (F.) et BERNDT (G.). — *Z. techn. Ph.*, 51 et 121.
1921. LEBEDEFF (A. A.). — *Trans. Opt. Inst. Petrogr.*, 2 /10, 18 S.
- MASSON (J.), GILBERT (L. F.) et BUCKLEY (H.). — *J. Soc. Gl. Techn.*, 5; *Trans.*, 337.
- PONOMAREV (J. F.). — *Svobschenija Moskva*, 67, 10 et 1925, 132, 25,
- WIETZEL (R.). — *Z. anorg. Ch.*, 116, 71.
1922. AMSLER. — *Nat. Glass., Budget*, 29, 1.
- FRIEDEL (M. G.). — *Anns. Ph.*, 17-18 /2, 273.
- JESSOF (H.), HARRIS (F. C.) et FILON (N. L. G.). — *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 101, 165.
- LAFON (P.). — *C.-R.*, 175 /2, 955.
- LIEMPT (J. A. M. VAN). — *Z. anorg. Ch.*, 122, 175.
- SOSMAN (R. B.). — *J. Frankl. Inst.*, 194, 741.
1923. ECKERT (F.). — *Jahrb. Radiakt. u. Elektron.*, 93 (Bibl. a, b. et sur les verres en général).
- ENGLISH (S.). — *J. Soc. Gl. Techn.*, 7; *Trans.*, 25.
- FILON (N. L. G.) et HARRIS (F. C.). — *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 103, 561 et 1924, 106, 718.

- PASCAL (P.). — *Bull. Soc. Ch.*, 2, 1611, 1924, 2, 119.
TWYMAN (F.) et SIMÉON (F.). — *J. Soc. Gl. Techn.*, 7, 186.
1924. ENGLISH (S.). — *J. Soc. Gl. Techn.*, 8; *Trans.*, 205 (Bibl. a).
LE CHATELIER (H.). — *C.-R.*, 179/2, 513.
ROBERTS (H. S.). — *Ph. Rev.*, 23, 386.
SCHOENBORN (H.). — *Z. Ph.*, 22, 305.
1925. HAMPTON (W. M.). — *Trans. Opt. Soc.*, 6, 27, 161
SAMSOEN (M. O.). — *C.-R.*, 181, 354 et 967.
STOTT (V. H.). — *J. Soc. Gl. Techn.*, 9; *Trans.*, 207.
STOTT (V. H.), IRVINE (E.) et TURNER (D.). — *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, 108, 154.
TAMMANN (G.). — *Meeting Lond.*, 25 mai.
TOOL (A. Q.) et EICHLIN (C. G.). — *J. Am. Cer., Soc.*, 8, 4.
TOOL (A. Q.) et HILL (E. E.). — *J. Soc. Gl. Techn.*, 9; *Trans.*, 185
TURNER (W. E. S.). — *J. Soc. Gl. Techn.*, 9; *Trans.*, 147.
1926. GUNKA (R.). — *Brevets français* : a. 627.218, b. 627.219 et c. 627.414.
MAZZETTI (C.) et CARLI (F. DE). — *Gaz. ch. ital.*, 56, 19.
SAMSOEN (M. O.). — *C.-R.*, 183, 285.
1927. GUNKA (R.). — *Patents allem.* 71.644, *amer.* 227.275 et *angl.*, 302.714.
SAMSOEN (M. O.). — *Thèse Paris, Anns. Ph.*, 1928, 9, 35 (Bibl. b).

ERRATA

Page 49, ligne avant-dernière :

au lieu de : et le pyrosilicate de Li, lire : et l'orthosilicate de Li.

Page 50, dernier alinéa, ligne 3 :

au lieu de : pyrosilicate, lire : orthosilicate.

Page 102, premier alinéa, ligne avant-dernière :

au lieu de : de la silice : pyro, méta et, lire : de la silice : ortho, méta et.

Page 158, lignes 8/9 :

au lieu de : le pyrosilicate de Ca, lire : l'orthosilicate de Ca.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	3
-----------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

I. — Historique.	5
a) Viscosité des verres.	5
b) Anomalies thermiques des verres.	39
c) Les borates de potassium et de sodium.	46
II. — Caractères des substances étudiées.	53
III. — Les appareils.	56
1. Le four et ses accessoires.	56
2. Arrangement du couple thermo-électrique.	60
3. Agitateur-viscosimètre.	61
4. Appareils de mesures.	66
a) Mesure de la température.	66
b) Enregistrement des courbes.	67
IV. — Plan des recherches.	70
V. — Méthode de travail.	72
1. Dessiccation des composants.	75
2. Pesée des composants et détermination des pertes par évaporation.	75
3. Enregistrement des courbes.	77
4. Pesée finale et détermination des pertes par évaporation des séries.	78
5. Construction du diagramme.	79
VI. — Etalonnage des appareils.	82
1. Etalonnage du couple thermo-électrique en relation avec le galvanomètre indicateur.	82
2. Etalonnage du couple thermo-électrique en relation avec le galvanomètre enregistreur.	83
a) Etalonnage par comparaison avec le galvanomètre indicateur.	83
b) Etalonnage au moyens des points fixes.	84

DEUXIÈME PARTIE

VII. — Généralités	87
VIII. — Substances d'étalonnage.	95
IX. — Composants des systèmes	99
X. — Les systèmes binaires.	102
a) Système 7 : Carbonate de sodium-Oxyde de bore et les synthèses	102
b) Système 1 : Carbonate de potassium-Carbonate de sodium	104
c) Système 6 : Métaborate de potassium-Métaborate de sodium	108
d) Système 11 : Biborate de potassium-Biborate de sodium.	110
e) Système 3 : Carbonate de sodium-Métaborate de sodium	112
f) Système 8 : Métaborate de sodium-Biborate de sodium	
g) Système 13 : Biborate de sodium-Oxyde de bore. . .	117
h) Système 2 : Carbonate de potassium-Métaborate de potassium.	120
i) Système 7 : Métaborate de potassium-Biborate de potassium.	127
j) Système 12 : Biborate de potassium-Oxyde de bore. .	130
k) Système 4 : Carbonate de potassium-Métaborate de sodium.	132
l) Système 5 : Métaborate de potassium-Carbonate de sodium.	134
m) Système 9 : Métaborate de potassium-Biborate de sodium	136
n) Système 10 : Biborate de potassium-Métaborate de sodium	138
XI. — Conclusions	140
XII. — Réflexions théoriques sur les verres.	144
RÉSUMÉ.	175
BIBLIOGRAPHIE.	196
	198

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Cristallisation des verres.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 juin 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

